

ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DA REGIÃO DA IBIAPABA,
ESTADO DO CEARÁ

MARCELINA FERNANDES VIANA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
FORTALEZA - 1981

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários a obtenção do Grau de Mestre em Agronomia - Área de Concentração em Solos e Nutrição de Plantas - outorgado pela Universidade Federal do Ceará e em cuja Biblioteca Central se encontra à disposição dos interessados.

A citação de qualquer trecho desta Dissertação é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas da ética científica.

MARCELINA FERNANDES VIANA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 23/01/81

LINDBERGUE ARAÚJO CRISÓSTOMO
Orientador da Dissertação

FERNANDO FELIPE FERREYRA HERNANDEZ

JOSÉ FERREIRA ALVES

FRANCISCO JOSÉ MARTINS HOLANDA

Ao Itiberê e Moema,
pelo sacrifício que lhes exigei
Ao Antonio,
pela compreensão
Aos meus pais,
pelo seu valioso estímulo

D E D I C O

AGRADECIMENTOS

Ao Economista Eduardo Bezerra Neto ex-Superintendente da SUDEC, cujo apoio tornou possível a realização do curso de Mestrado.

Ao Superintendente da SUDEC Moacir Bezerra Freire que facilitou a continuidade deste trabalho.

Ao Banco do Nordeste do Brasil pelo auxílio financeiro.

Ao Professor Lindbergue Araújo Criosóstomo por sua valiosa ajuda como orientador da pesquisa.

Ao Professor Visitante Fernando Felipe Ferreyra Hernandez pelas sugestões na conclusão deste trabalho.

Ao Professor Mardônio Aguiar Coelho, Coordenador do Curso por sua assistência e colaboração.

Aos Professores José Ferreira Alves e Luiz Gonzaga Rebouças Ferreira pelos esclarecimentos apresentados.

Ao Professor Francisco José Holanda Martins pela amizade.

Ao Professor José Mário Braga por sua valiosa ajuda.

Ao Professor José Jackson de Lima Albuquerque por sua cordialidade e esclarecimentos.

A todos que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho, particularmente à colega Inácia e ao amigo Antonio Luiz.

SUMÁRIO

	página
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO	x
1 - <u>INTRODUÇÃO</u>	1
2 - <u>REVISÃO DA LITERATURA</u>	3
2.1 - <u>Considerações Gerais</u>	3
2.2 - <u>Parâmetros de sorção de fósforo pelo solo</u>	10
2.3 - <u>Mecanismos do processo de adsorção de fósforo</u> ..	15
3 - <u>MATERIAL E MÉTODO</u>	22
3.1 - <u>Solo</u>	22
3.2 - <u>Procedimento experimental</u>	22
3.2.1 - <u>Adsorção de fósforo</u>	22
3.2.2 - <u>Adsorção máxima e constante de energia de re-</u> <u>tenção</u>	25
3.2.3 - <u>Tempo de Equilíbrio</u>	26
3.2.4 - <u>Efeito da solução e do pH</u>	26
4 - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	27
4.1 - <u>Tempo de equilíbrio</u>	27
4.2 - <u>Efeito da solução e do pH</u>	43
5 - <u>CONCLUSÕES</u>	55
6 - <u>ABSTRACT</u>	57
7 - <u>LITERATURA CITADA</u>	58
<u>APÊNDICE</u>	65

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Classificação, formação geológica e material originário de seis perfís das unidades de solos mais representativas da Região da Ibiapaba, Ceará, Brasil.....	23
2	Algumas características físicas e químicas das seis unidades de solos da Região da Ibiapaba, Ceará, Brasil.....	24
3	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m, $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 1.....	28
4	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m, $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 2.....	29
5	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m, $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 3.....	30
6	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 4.....	31
7	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 5.....	32
8	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 6.....	33

9	Equação de regressão do P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g/ml}$) versus relação de P em equilíbrio para o P adsorvido (C/x/m); adsorção máxima (b_M), energia de retenção (k) e coeficiente de regressão, para os solos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 equilibrados em soluções de concentração variando de 0-40ppm de P em H_2O a pH 7,0 e períodos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 11 dias.....	41
10	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M , em pHs 5 e 7, em quatro dias para o solo 1.	44
11	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M , em pHs 5 e 7, em quatro dias para o solo 2.	45
12	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M , em pHs 5 e 7, em quatro dias para o solo 3.	46
13	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M , em pHs 5 e 7, em quatro dias para o solo 4.	47
14	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M , em pHs 5 e 7, em quatro dias para o solo 5.	48
15	Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M , em pHs 5 e 7, em quatro dias para o solo 6	49

Tabela

Página

16	Equação de regressão de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g/ml}$) versus relação de P em equilíbrio para o P adsorvido (C/x/m); adsorção máxima (b_M), energia de retenção (k) e coeficiente de regressão, para os solos equilibrados em soluções de concentração variando de 0-40 ppm de P, após quatro dias de equilíbrio em H_2O a pHs 7 e 5	51
----	---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Isotermas de adsorção de fosfato para os solos 1, 2 e 3 em quatro dias de equilíbrio..	34
2	Isotermas de adsorção de fosfato para os solos 4, 5 e 6 em quatro dias de equilíbrio..	35
3	Isotermas de adsorção de fosfato para o solo 4 em diversos períodos de equilíbrio....	36

RESUMO

Foram estudados os efeitos do tempo de contacto, solução de equilíbrio e pH na adsorção de fosfatos aplicando-se a isoterma de Langmuir, em seis unidades de solo representativas do Planalto da Ibiapaba, Ceará, Brasil.

O estudo foi conduzido em amostras de solos da camada arável, empregando-se uma relação solo: solução de 1:10 e as concentrações de fósforo de 0,0, 1,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 15,0, 20,0, 30,0 e 40,0 ppm na forma de KH_2PO_4 . Na observação do efeito do tempo foram considerados os períodos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 11 dias de contacto entre o solo e a solução em água a pH 7. Na avaliação do efeito da solução de equilíbrio e do pH usou-se solução de fosfato em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M nos pHs de 5 e 7 e um único período de equilíbrio de 4 dias.

Foram identificadas duas regiões de adsorção as quais foram descritas adequadamente pela equação de Langmuir que apresentaram coeficientes de regressão linear significativos ao nível de 5% ou 1% de probabilidade.

Verificou-se que a partir do quarto dia, as adsorções de fosfatos diminuíram em intensidade para os períodos maiores, donde se concluiu que o contacto de quatro dias pode ser empregado no estudo de adsorção de fosfatos nestes solos.

Das soluções utilizadas, o cloreto de cálcio foi a mais efetiva na adsorção máxima de fósforo notadamente a pH 7, superando em até 200% valores obtidos com as outras soluções. A adsorção aumentou segundo a ordem: água < cloreto de sódio < acetato de sódio < cloreto de cálcio. A tendência geral na variação da adsorção máxima com as três primeiras soluções foi semelhante.

Os solos 2 e 4 apresentaram predominância absoluta na adsorção de fosfato, seguidos dos solos 1 e 5 com adsorção intermediária e finalmente os solos 3 e 6 com adsorções menores. Provavelmente isto ocorreu, em parte, devido ao teor de argila apresentado pelos solos e à ação conjugada de outras características dos mesmos.

1 - INTRODUÇÃO

A função essencial que exerce o fósforo na nutrição vegetal, e na nutrição humana, faz com que seu comportamento no solo venha sendo objeto de numerosas investigações.

A adsorção é um possível mecanismo que pode determinar a concentração de fósforo na solução do solo, e tem sido tema de muitas pesquisas pelas implicações com o desenvolvimento vegetal.

O comportamento da adsorção de fosfatos no sistema solo/solução pode ser estudado analiticamente pelo emprego da isoterma de Langmuir. A equação desta isoterma é baseada no princípio de que os gases são adsorvidos numa superfície sólida em mono-camadas, com uma energia de adsorção constante. Esta equação em sua forma linear é usada numa vasta extensão de trabalhos, sendo também utilizada nesta pesquisa pois permite calcular a capacidade máxima de adsorção do elemento pelo solo.

O valor da adsorção máxima de fósforo dos solos é usado como uma estimativa da quantidade requerida, para condicionar o crescimento máximo das plantas. Essa determinação é feita, interagindo solo e solução contendo quantidades crescentes de fósforo, após um tempo pré-estabelecido.

Estudos recentes de dessorção de fosfato em relação ao pH têm mostrado que parte do fosfato adsorvido reveste à solução ao se elevar o pH da solução de equilíbrio (MULJADI et alii 1966). Uma larga variedade de condições experimentais são usadas nas diferentes pesquisas porque diversos fatores influenciam na capacidade máxima de adsorção, entre as quais podemos mencionar a relação solo/solução, pH, concentração e temperatura (OLSEN & WATANABE, 1957 MULJADI, et alii 1966).

Dada a importância que a adsorção máxima representa para a agricultura, possibilitando novas perspectivas à adubação fosfatada, decidiu-se, realizar esta pesquisa objetivando avaliar a variação da capacidade máxima de adsorção de fósforo pelo solo com o tempo de contacto entre o solo e a solução, bem como verificar o efeito do pH e do tipo de solução utilizada na adsorção máxima deste elemento em seis solos do Planalto da Ibiapaba.

Todos os solos considerados nesta pesquisa são provenientes de rochas sedimentares do Devoniano inferior, pobres em minerais primários básicos, dando origem a solos de fertilidade natural baixa. A sua importância agrícola para o Estado é certamente associada à sua extensão (6.579,93 Km²) e a fatores climáticos favoráveis para a agricultura. Nesta região as precipitações ao longo de toda a estação chuvosa são elevadas (1.500mm) devido a altitude em torno de 900m, o que faz com que a água não seja um fator limitante de maior relevância. São solos que respondem favoravelmente às práticas de adubação e correção racionais, tendo um potencial agrícola considerável, constituindo-se num polo de desenvolvimento para o Ceará.

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 - Considerações gerais

A fase sólida do solo tem o colóide mineral como componente inorgânico mais importante, tanto pelo seu tamanho como pela sua estrutura, e ainda desempenha papel de relevante importância na adsorção dos íons da solução aquosa que compõe a fase líquida.

A caracterização do meio iônico do sistema solo/raiz é muito importante para o entendimento de todos os problemas que envolvem a nutrição das plantas. O solo é um sistema dinâmico, no qual as reações que envolvem os sólidos, os íons da solução e os gases de sua atmosfera são responsáveis pelo equilíbrio entre estes componentes, admitindo-se reversibilidade nas reações, se há condições o equilíbrio corresponde a uma composição particular do sistema que diz respeito aos reagentes e aos produtos da reação.

Embora dependendo do material de origem, dos processos de formação etc, os íons trocáveis mais comuns no solo são: Ca^{++} , Mg^{++} , H^+ , NH_4^+ , AlOH_2^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , HC_3^- .

O termo adsorção diz respeito à concentração dos íons sobre a superfície de partículas sólidas e desorção é o processo inverso. No solo a capacidade de adsorção e troca de íons depende do teor de argila, da composição mineralógica e do teor de matéria orgânica.

A adsorção de fosfato é frequentemente expressa em forma de isoterma de adsorção. Uma isoterma de adsorção descreve a relação existente entre a quantidade de uma substância adsorvida às partículas sólidas e sua concentração de

equilíbrio no meio líquido em temperatura constante. As equações de Freundlich e de Langmuir são utilizadas para descrever a adsorção de fósforo pelo solo, e são baseadas na adsorção de gases pelos sólidos. A equação de Freundlich é considerada empírica e não possibilita o cálculo da adsorção máxima, sendo portanto a sua principal desvantagem, por outro lado a isoterma de Langmuir é usada atualmente para cálculo de adsorção porque descreve a adsorção máxima. OLSEN & WATANABE (1957), ao estudarem a retenção de fósforo pelo solo encontraram melhor concordância entre os dados de adsorção com a isoterma de Langmuir do que com a isoterma de Freundlich, WOODRUFF & KAMPRATH (1965), GUNARY, (1970), FOX & KAMPRATH (1970), RAJAN (1973) e muitos outros também fizeram o uso da isoterma de Langmuir com o fito de explicar a adsorção de fósforo pelo solo.

A forma linear de equação de Langmuir é a seguinte:

$$C/x/m = 1/kb + C/b$$

onde:

C = Concentração de fósforo na solução de equilíbrio (ppm);

x/m = Quantidade de fósforo adsorvido em unidade de peso do solo $\mu\text{g/g}$ de solo;

b = Adsorção máxima.

k = Constante de energia de retenção do adsorvente pelo adsorvido;

1/b = Inclinação da isoterma

GUNARY, (1970) estudou a adsorção do fosfato em 24 solos utilizando as equações de Langmuir e Freundlich e observou uma curvatura muito acentuada na reta de adsorção da primeira equação. Com a equação de Freundlich encontrou melhor conformação dos dados com a curva em 22 solos estudados. Introduzindo um termo de raiz quadrada na primeira equação encontrou melhor configuração gráfica. A equação de Langmuir

modificada foi:

$$\frac{1}{y} = B + \frac{A}{C} + \frac{D}{C}$$

onde a adsorção máxima foi obtida com o termo $1/B$. Esta equação levou a concluir que o solo adsorve fortemente pouco fosfato uma quantidade maior de fosfato com menos força e um valor máximo é alcançado quando todos os componentes de adsorção estão saturados, havendo decréscimo na energia de ligação. Sem fundamento teórico, esta equação não consta na literatura como tendo sido utilizada por outros pesquisadores.

Entretanto, SYERS, et alii (1973), obtiveram duas curvas ao utilizar a equação convencional de Langmuir, para três solos do Rio Grande do Sul em concentrações variáveis de P, o que interpretaram como indicação de duas populações de pontos na superfície das partículas sólidas, diferentes em sua afinidade por fósforo. Os pesquisadores utilizaram também a forma modificada de Langmuir (referida como equação "Eadie-Hofstee") e obtiveram, para os mesmos solos tres populações de pontos, sugerindo que é preferível para avaliar a sorção de P a baixa concentração de equilíbrio.

Empregando a equação binária de Langmuir (assumindo dois tipos de locais) RAJAN & FOX, (1975), observaram que a curva prevista pelos parâmetros de Langmuir descreveu a porção da isoterma onde a adsorção parece ser principalmente pela troca de íon na superfície, isto a baixo nível de fósforo adsorvido, os pontos desviaram da curva esperada onde reações adicionais ocorreram.

Investigando o comportamento do fosfato natural e do aplicado em dois solos de bauxita da Jamaica, com cultura de milho, WEIR, (1972), concluiu que quando a concentração do fósforo foi menor do que 20 - 25 ppm a adsorção do fosfato seguiu estreitamente a isoterma de Langmuir.

Há ponderações sobre o uso da equação de Langmuir para o cálculo da adsorção máxima, sem que haja a comparação com outras propriedades químicas, físicas e/ou mineralógicas do solo. HARTER & BAKER, (1977), examinaram o desenvolvimento da equação de Langmuir e observaram que o gráfico $C/x/m$ vs. C que considera apenas um resultado, não observando o efeito dos íons adsorvidos na solução de equilíbrio e sim os múltiplos mecanismos da adsorção. No que se refere à constante K relacionada à superfície específica, OLSEN & WATANABE (1957), concluíram que solos ácidos retêm mais fósforo por unidade de superfície e conservam este fósforo com maior energia do que solos alcalinos.

Solos com fatores de intensidade diferentes estudados por NOVAIS & KAMPRATH, (1979), que receberam adubação fosfatada durante muitos anos e em seguida cultivados em casa de vegetação por 9 vezes, apresentaram resultados que sugerem que os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich não são suficientes para definir a quantidade de P a ser aplicada ao solo.

Calibrando os resultados obtidos através de testes apropriados com fosfato no solo, pode-se prever a necessidade de fósforo, embora seja difícil quantificar o teor necessário para a produção máxima porque são vários os fatores que determinam o fluxo de P para as raízes, tais como mobilidade, intensidade, capacidade e quantidade de íons fosfato. BECKETT & WHITE (1964) é que introduziram o conceito de "Capacidade Tampão do Fósforo" (PBC) como sendo a relação entre o fator quantidade (Q) e fator intensidade (I). Em outras palavras, ΔP entre a solução e o solo, dividido pelo potencial do fosfato ou pela atividade do produto ($0,5 p_{Ca} \times p_{H_2PO_4}$). A PBC descreve a quantidade de P lábil que deve ser adicionada ao solo para causar uma mudança em dada intensidade de fósforo.

BECKWITH, (1965) ao se referir à relação quantidade/

intensidade admitiu um valor ideal de 0,2 ppm de P na solução de equilíbrio para o crescimento máximo da cultura. Posteriormente, OZANNE & SHAW (1967), utilizaram 0,3 ppm de P na solução de equilíbrio para a medida de sorção de fósforo pelo solo e encontraram boa correlação entre fósforo sorvido e aquele necessário para a máxima produtividade de pastagem. Ainda com experimento em pastagem OZANNE & SHAW (1968) basearam-se na relação significativa entre adsorção máxima de P vs. capacidade tampão de fósforo (PBC), observando que o fósforo necessário para uma produtividade máxima variou bastante nos solos com capacidade tampão diferente. Dai utilizaram o intervalo de 0,25 a 0,35 ppm de P na concentração de equilíbrio para o fósforo sorvido.

Confirmando as pesquisas sobre necessidade de fósforo para o solo, FOX & KAMPRAH (1970), utilizaram painço (*Pennisetum typhoides*), em casa de vegetação cultivado por 4 semanas. As curvas de sorção foram usadas como base para fertilização do solo e as produções ficaram em torno de 95% quando o P na solução de equilíbrio foi de 0,2 ppm de P. Os solos estudados eram diferentes em relação à textura, mineralogia e estória da fertilização.

Dentro do mesmo objetivo, em seis solos latossolos e um solo calcário do Hawai, RAJAN (1973), depois de determinar as características de adsorção pela isoterma de Langmuir calculou também, estimando a partir da capacidade tampão, a quantidade de P adsorvido entre as concentrações de equilíbrio de 0,25 a 0,35 ppm de P. A capacidade tampão em relação a adsorção máxima do solo revelou um coeficiente de correlação $r = 0,95$. Prosseguindo o experimento utilizando painço em vaso, em níveis de fósforo correspondendo a seis concentrações de equilíbrio da isoterma de adsorção, verificou-se que o crescimento máximo da cultura variou de modo inverso com a adsorção máxima. A relação entre a concentração de equilíbrio de fósforo no máximo crescimento da cultura e a

adsorção máxima pôde ser representada pela equação:

$$C_{\max} = ab^{-K}$$

onde:

C_{\max} = concentração de equilíbrio de fósforo no máximo crescimento da cultura;

b = adsorção máxima de fósforo;

a e K = constantes.

Ao estudar vários latossolos, FOX et alii (1968) verificaram que era necessário aplicar 1800 ppm de P para se obter 0,2 ppm de P na solução de equilíbrio. Concluíram daí que a necessidade de fósforo nos vários sistemas mineralógicos era na seguinte ordem: óxidos amorfos hidratados > gibbsita-goethita > Kaolinita > montmorilonita.

Com o objetivo de estudar a adsorção e o movimento de fertilizante fosfatado em solos ácidos com colóides orgânicos, utilizando a isoterma de Langmuir e através da lavagem de uma coluna de solos, FOX & KAMPRATH (1971), observaram que os solos estudados apresentavam pequena capacidade de adsorver P. Na coluna de solo houve saturação com HCl 0,02M, CaCl₂ 0,05M, AlCl₃, e aplicação de CaCO₃ conforme a necessidade do solo. O tratamento de AlCl₃ fez parar a liberação do fósforo devida a quantidade de Al trocável, comprovando assim a sua influência na adsorção.

Por sua vez WILD (1950), observou que a adsorção de fósforo pela matéria orgânica é mínima e toda a adsorção ocorre devida aos cations a ela associados.

Confirmando que a neutralização do Al trocável reduz a adsorção máxima WOODRUFF & KAMPRATH (1965), pelo uso da isoterma em solos ao natural e submetidos à calagem e considerando o crescimento do painço relacionado com o grau de saturação da adsorção máxima constataram que a produção máxima foi atingida quando a concentração na solução de equilíbrio foi maior que $0,1 \times 10^{-4}$ moles/litro de P. Maior quantidade

de fósforo foi necessário em solos com alta saturação de Al trocável, contudo a produção foi menor do que em solos submetidos à calagem.

SINGH et alii (1979), utilizaram dois solos sódicos com duas culturas diferentes para estudar o comportamento de fósforo e fluor em vários níveis de concentração. As porcentagens de sódio trocável (ESP) eram entre 30 e 70% em ambos os solos. A alta ESP o solo com fluor reteve menos fósforo do que a baixa ESP. Os resultados levam a concluir porém, um efeito positivo do fósforo no solo com fluor e um efeito negativo na absorção pela planta.

RYAN et alii (1975), estudaram solos calcários no Arizona tratados com H_2SO_4 para reduzir o ATP (Acid Titrable Basicity) em 0, 20, 40, 60, 80, e 100% e pH em torno de 7. Houve aumento na absorção de fósforo pelo tomate e foi proporcionalmente maior para o aumento inicial de H_2SO_4 ; o efeito permaneceu por 3 colheitas. O nível de adsorção de P aumentou mas diminuiu a energia de retenção. Terminaram por concluir que tratamento com H_2SO_4 aumenta a disponibilidade de fósforo em solos calcários.

A difusão é o transporte de íons ou moléculas de uma parte para outra de um sistema, em consequência de uma diferença de concentração com tendência para um equilíbrio. A difusão depende de um coeficiente de difusão D_p calculado, e um coeficiente aparente D_e que é relacionado com a quantidade de fósforo adicionado. OLSEN & WATANABE, (1963) estudaram a difusão de fósforo relacionado com a textura e a absorção pela planta nos solos calcários, em concentrações iguais na solução do solo, e observaram que a tomada pela planta aumenta com o conteúdo de argila, provando assim que argila é mais efetiva no provimento de fósforo. Tres fatores se destacaram: concentração de fósforo e seu gradiente, coeficiente de difusão e concentração na solução, concluindo que todos os fatores aumentam com o teor de argila. Dentro da mesma li

nha de pesquisa, KUNISHI & TAYLOR (1975), mostraram que em solos limo arenosos o coeficiente de difusão aparente quadruplicou quando a adição de fosfato foi 5 vezes mais.

2.2 - Parâmetros de sorção de fósforo pelo solo

Vários fatores são considerados como relevantes na influência da sorção de fósforo. É evidente a importância do fator tempo porque interfere no grau de dissolução do elemento. Nos estágios iniciais a adsorção é rápida pelo solo e pela planta, mas à medida que ocorre o equilíbrio da fase sólida com a fase líquida do solo e, com a adsorção pela planta, ela se torna lenta, e assim continua por muitos dias. Merecem destaque também o pH e temperatura, bem como os compostos de Fe e Al são de capital importância.

Sobre o efeito do tempo e do pH na fixação de fosfato COLEMAN (1944) encontrou que, em 24 horas a montmorilonita fixou a mesma quantidade de fósforo em reação neutra, ácida ou alcalina, porém aos 30 dias a fixação foi maior em pH ácido. A mesma tendência foi observada com a caolinita. Isto sugere dois diferentes mecanismos um dos quais atua a pH 5 e fixa fósforo rapidamente e outro que opera a pH abaixo de 5 fixando fósforo mais lentamente. Ambas as argilas fixaram menos fósforo depois da remoção dos óxidos de Fe e Al com estreita correlação entre a quantidade de Fe e Al removidos e fosfato fixado. Os resultados indicaram que grande quantidade de fósforo fixado a pH abaixo de 5 em um solo era devido à substituição do íon hidróxido pelo íon fosfatado. Ainda COLEMAN et alii (1960), verificaram que em 60 amostras de solo, houve correlação estreita entre P sorvido e Alumínio trocável. Por outro lado a remoção do Alumínio trocável por lavagem reduziu a sorção de fosfato pelo solo. Foi observado

ainda que solos que continham pequena quantidade de Al trocável e grandes quantidades de óxido de Fe e Al os hidróxidos minerais não foram afetados pela lavagem. No experimento os autores utilizaram também a montmorilonita, na qual houve pequena sorção de fosfato numa série de tratamentos com saturação de Na, K e Ca em vários valores de pH. As quantidades de fosfato retidas pela argila são correspondentes ao Al trocável apenas nas condições em que houve a hidrólise do alumínio.

Tentando padronizar o estudo da adsorção do fósforo SAMPLE & COPELAND, (1972), utilizaram a equação de Langmuir em 4 solos com um tempo de equilíbrio de 4 horas a 12 dias, concentrações de P variando de 0 - 10 ppm de 0 - 50 ppm e soluções de sais preparadas com água ou CaCl_2 0,01M. A sorção máxima na mais alta concentração foi duas vezes àquela obtida em baixas concentrações. A sorção máxima também aumentou cerca de 50% quando o tempo de equilíbrio foi aumentado de 1 para 12 dias. A retenção de P nas soluções preparadas em CaCl_2 0,01M, apresentou sorção máxima quase duas vezes maior àquela obtida com solução aquosa. A energia de retenção foi também influenciada pelas variáveis em questão. Já GARDNER & JONES, (1973) estudaram sorção e desorção de fósforo relacionando tempo e temperatura, em dois solos bastante diferentes em suas propriedades químicas e períodos de tempo variando de 1,3,7 e 11 dias, às temperaturas de 5°C e 20°C. A variação na temperatura afetou a sorção de fósforo observada no primeiro dia de equilíbrio. Em temperatura mais baixa de cresceu a quantidade de P extraído.

VASCONCELOS *et alii* (1974), estudando dois Latossolos de Mato Grosso com predominio de caolinita em concentrações de fósforo de 0 - 90 ppm e diversos valores de pH concluíram que a sorção máxima do P variou com pH de modo distinto nos dois solos.

A adsorção de fosfato nos horizontes A e B de um Oxi

sol foi objetivo de pesquisa por PARFITT (1977), que observou alta afinidade de adsorção deste solo a baixas concentrações de fósforo. A adsorção aumentou em ambos os horizontes quando o pH variou de 3 a 8. Considerando também a influência do pH na adsorção de fosfato, LEAL & VELLOSO (1973), tomaram valores de pH 4 e pH 7 em latossolos sob vegetação de cerrado, e concluíram que o pH foi fator de grande influência na adsorção máxima destes solos, diminuindo, à medida que o pH se elevava.

Um aspecto abordado por BRAGA & RIBEIRO (1975), foi a influência da proporção solo/solução relacionado com a adsorção máxima e energia de retenção em dois Latossolos, Concluíram que as relações 1:6 e 1:3 apresentaram maior adsorção e a energia de retenção variou também para os dois solos, sendo as relações 1:33 e 1:3 as que deram valores máximos.

Para HOLFORD & PATRICK JR., (1979), a observação foi sobre efeito na variação do pH e potencial de redução da sorção de fósforo. Para isto tomaram valores de potencial de redução de 500, 280, 65 e - 150 mV em combinação fatorial com valores de pH 5, 6,5 e 8 e concentração de P que variaram de 0 a 450 ppm em suspensão de silte e argila, com CaCl_2 0,01M. Concluíram que as maiores mudanças ocorreram no tratamento (- 150 mV a pH 8). Reconheceram ainda, que em pH 5 o potencial de redução de - 150 mV decresceu a sorção de fósforo a baixa concentração, em torno de 20 ppm por causa da redução e dissolução de óxidos de ferro hidratados; às mais altas concentrações a sorção aumentou pela precipitação de fosfato ferroso - $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ - devido a alta quantidade de ferro solúvel. Em pH 6,5 a redução causou grande aumento na sorção de fósforo por causa do aumento na adsorção sobre os hidróxidos ferrosos amorfos- $\text{Fe}(\text{OH})_2$ recém precipitados. A pH 8 a sorção decresceu a concentração abaixo de 2 ppm de fósforo provavelmente por causa do aumento da carga negativa porém, cresceu a alta concentração de P devido à precipitação de

fosfato de cálcio. Em todos os valores de pH a redução aumentou o fósforo natural na solução: a pH 6,5 pelo aumento do P - lábil devido à liberação do P ocluso e precipitado por compostos de ferro; a pH 5 e 8, ocasionado pela queda de energia de retenção de P.

KHALID et alii (1977) estudaram a liberação de fósforo natural do solo e sorção de fósforo inorgânico em Alfissolos e Inceptissolos cultivados com arroz e incubados em condições aeróbicas (oxidadas) e anaeróbicas (reduzidas). Nos solos selecionados foi considerado o teor de argila, carbono total, fósforo assimilável, pH e ferro extraído por oxalato. Os resultados mostraram que em condições anaeróbicas mais fósforo foi liberado do que em condições aeróbicas. Este aumento do fósforo solúvel em condições anaeróbicas foi significativo e correlacionado com fósforo determinado por BRAY 2, conteúdo de argila e Fe. Quando os níveis de P adicionados foram altos o P sorvido em condições anaeróbicas foi maior do que em condições aeróbicas em 14 dos 20 solos estudados. Uma estreita relação entre P sorvido e Fe sob condições reduzidas indicou que óxidos e hidróxidos de Fe amorfos e cristalinos exercem papel primário na retenção de fósforo em solos alagados e sedimentos. Isto provavelmente se deve à maior superfície oriunda da transformação do $Fe(OH)_3$ para uma forma mais reativa de composto ferroso ($Fe(OH)_2$) responsável por maior sorção de P em condições anaeróbicas.

KANWAR, (1956), estudou retenção de fosfato em dois solos diferentes em sua fertilidade e granulometria e constatou que naquele de menor fertilidade (Podzol) estava nas frações grosseiras a maior capacidade de retenção de fosfato, contribuindo a argila com apenas 20% do total. Removidos os óxidos de ferro e alumínio houve uma considerável redução na capacidade de retenção de fosfato. Em separado, em cada solo a capacidade de retenção aumentou com a diminuição do tamanho da partícula, fato atribuído a atividade dos sesquióxidos, que foi duas vezes maior no Podzol suportando a idéia

de que os óxidos de alumínio nos solos retêm mais fosfato do que uma quantidade equivalente de óxido de ferro.

LEAL & VELLOSO (1973), estudaram a influência de algumas características químicas e granulométricas de latossolos sobre a adsorção máxima pela isoterma de Langmuir. As correlações entre adsorção máxima e teores de óxidos amorfos de Al foi altamente significativa: ($r = 0,867$) igualmente significativa foi em relação à percentagem de argila ($r = 0,922$). Não houve correlação com teores de óxidos amorfos de Fe nem com teores de Al trocável.

A relação entre a capacidade máxima de sorção de fósforo, a superfície específica e alguns parâmetros do solo foi assunto de pesquisa de FARIA et alii (1976), que verificaram consideráveis reduções na capacidade máxima de sorção de fósforo após a remoção dos óxidos amorfos de Fe e Al pelo oxalato de amonio, em cinco Latossolos Vermelho Escuro. A remoção dos óxidos livres de Fe pelo ditonito de sódio também reduziu a capacidade de sorção máxima dos solos, porém menos intensamente; por outro lado a remoção do Al trocável pelo KCl pouco alterou a sorção de fosfato. Entretanto UDO & UZU (1972) utilizando dez solos ácidos da Nigéria concluíram que o Alumínio trocável foi mais importante do que o ferro trocável na adsorção do fósforo. O conteúdo de argila, pH, sesquióxidos e formas de Al e Fe trocáveis apresentaram correlação significativa com adsorção, todavia, os solos mais intemperizados adsorveram mais fósforo. Já SYRES et alii (1971), mostraram que a sorção de P em solos brasileiros ficou reduzido entre 19 e 100% se removidos o ferro e alumínio amorfos, por oxalato, em comparação com solos não tratados. As correlações foram $r = 0,47$ e $r = 0,78$ entre P sorvido vs Fe extraído, respectivamente, sugerindo que o Fe amorfo é menos ativo por unidade de peso do que o Al amorfo. Quando alumínio-silicatos foram removidos por ditonito houve correlação com P sorvido ($r = 0,99$). A sorção de P adicionado foi sempre me

lhor correlacionada com compostos de Al do que com compostos de Fe, embora seja difícil estabelecer qual o parâmetro mais responsável pela sorção de P porque eles são muito correlacionados entre si. A acentuada relação entre níveis de fósforo fixado e as quantidades de óxido livres de Fe foi também referida por RAMULU et alii, (1967), para 12 solos ácidos da California e Virgínia.

METZGER (1940), estudou a fixação do fósforo utilizando amostras superficiais de solos cultivados e de vários horizontes de perfil de solos virgens do grupo Prairie e observou que a remoção dos óxidos livres de Fe e Al por oxalato de amônio reduziram a capacidade de fixação de P de 20 a 94%. Quando a remoção dos óxidos resultou da utilização de H_2SO_4 0,002N a capacidade de fixação do fósforo do solo ficou entre 32 e 78%. Provocada a substituição dos cátions que naturalmente ocorrem nas partículas do solo por íons K baixou a capacidade de fixação de P de muitas amostras dos horizontes A, enquanto nos horizontes B e C a capacidade de fixação aumentou depois do tratamento, o mesmo fenômeno aconteceu quando foi feita a substituição por Mg. Os efeitos dos diversos tratamentos sobre a fixação de P sugere a presença de produtos acumulados no processo de formação do solo que exercem papel dominante na fixação de fósforo.

2.3 - Mecanismo do processo de adsorção de fósforo

O mecanismo do processo de adsorção de fósforo pelos solos é assunto muito estudado, embora pouco definido.

Muitos pesquisadores tentaram separar os efeitos de Fe e do Al no mecanismo de adsorção. HSU (1964), estudando a adsorção de fósforo a pH 7 em solos ácidos e lacustres do Canadá, concluiu que duas reações ocorreram: uma rápida devida aos hidróxidos de alumínio e óxidos de ferro já existente

no solo e outra lenta devida aos hidróxidos de alumínio e óxidos de ferro que se formaram durante o experimento. Concluiu também que a variscita - $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ e a strengita - $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ sintéticas, não são provavelmente os compostos principais de Fe e Al fixados nas condições experimentais usadas, porque aumentaram no final do experimento.

A investigação de MULJADI et alii (1966) estabeleceu tres tipos diferentes de região de adsorção, utilizando como adsorventes a caolinita e óxidos de alumínio a valores de pH de 3 a 10 e concentrações de fósforo variando de 10^{-4} a 10^{-2} M. O número de pontos de adsorção aumentou para um limite máximo com decréscimo no pH para as regiões I e II. O comportamento da Região III é muito complexo. Os autores sugeriram que nas regiões I e II são localizados grupamentos $\text{Al}(\text{OH})_3$ dos adsorventes e na região III há a penetração de P na região amorfa da superfície do cristal. Noutra etapa, os autores pesquisaram em caolinita, gibsitita e pseudoboehmita a pH 5, tentando confirmar a conclusão do trabalho anterior e observaram que a sugestão não era a mesma para esta pesquisa e que a adsorção foi devida a uma penetração interlamelar na caolinita ocorrendo sobre uma ligação $\text{Al}(\text{OH})_2$ em alguma região amorfa da superfície da argila. A observação da terceira fase do trabalho de MULJADI et alii (1966), foi para o efeito da temperatura no mecanismo de adsorção onde foram consideradas as temperaturas de 2°C , 20° e 40°C . A adsorção aumentou com a temperatura porque aumentaram os pontos de adsorção. Como a isoterma continuasse com a mesma forma, concluíram que quando fósforo é adsorvido há um aumento na entropia da água que envolve o íon fosfato e envolve o ponto de adsorção.

PARFITT (1977) estudando a adsorção de fósforo em várias concentrações com goetita sintética (α - $\text{Fe}(\text{OH})_3$) e gibsitita $\text{Al}(\text{OH})_3$ sintéticos sugeriu que o fosfato reagiu com os grupos $\text{Fe}(\text{OH})$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ para formar o complexo $\text{FeOP}(\text{O}_2)_2\text{OFe}$

e com $Al(OH)H_2O$ nos bordos expostos da caolinita e nas espécies hidroxí-alumínio para formar um complexo de fosfato. As mais altas concentrações de P, a isoterma mostrou contínua adsorção, atribuída a reações envolvendo grupos hidroxí-alumínio.

A sorção de fosfato em vários solos de Connecticut aumentou sua carga negativa, constatada através de medida da CTC que aumentou linearmente quando houve aumento de sorção de P conforme trabalho de SAWHNEY (1972). Em pH 5, a sorção de P aumentou a carga negativa de 35% a 150% da carga inicial, e variou entre os tipos de solos, sendo atribuído à reposição de íons $H_2PO_4^-$ através das moléculas d'água na superfície dos hidróxidos de Fe e óxidos de Al. Em altos valores de pH o aumento da carga é atribuído à reposição das hidroxilas pelos íons fosfato mais eletronegativos.

Um estudo em gibsitita estabeleceu duas posições com diferentes graus de energia, relacionados com as concentrações da solução de $CaCl_2$ cujos efeitos na adsorção e no potencial de fósforo, segundo HELYAR *et alii* (1972), pôde ser interpretado como efeito do Ca^{++} na redução de energia de interação entre as moléculas de fosfato adsorvido. Tomando uma argila alofana, ficou evidente num trabalho de RAJAN (1975), que o fosfato deslocou a sílica estrutural desta argila.

Tentando explicar a adsorção e sua relação com íons hidroxila, sulfato e silicato liberados em dois solos Havaianos, RAJAN & FOX (1975), estabeleceram que a baixa concentração o fosfato é adsorvido através de trocas com: i) sulfato e silicato adsorvidos; ii) água e hidroxila de óxidos de metais hidratados dos bordos das argilas de Alumínio. A altas concentrações o fosfato é adsorvido pelo deslocamento da estrutura do silicato das argilas. O aumento na adsorção de fosfato por deslocamento do silicato estrutural liberado foi cerca de 50 e 25% em dois solos contendo caolinita e alofana, respectivamente.

• KUO & LOTSE (1972), tentaram sugerir um mecanismo na

adsorção de fósforo pelo carbonato de cálcio e caolinita. Considerando as mudanças na concentração de fósforo na solução e a superfície de saturação dos adsorventes a adsorção foi diferente nos dois sistemas: decréscimo constante no sistema fosfato-carbonato de cálcio e aumento no sistema fosfato-caolinita quando aumentou a concentração de fosfato. Baseados nestas informações os autores sugeriram que os íons fosfato são adsorvidos pelo deslocamento coordenado de molécula de água e/ou anions coordenados. BACHE (1964), se interessou pelas reações dos íons que se formam durante a sorção de fosfatos na gibsite e óxidos de ferro hidratados, encontrando 3 estágios de reações: i) alta energia de quimisorção de pequena quantidade de fosfato; ii) fase de precipitação de fosfato; iii) baixa energia de sorção de fosfato precipitado. Os produtos que se formaram durante a reação, não corresponderam àqueles da solubilidade da variscita e estrengita, indicando a existência em separado, de uma fase de fosfato de Fe e Al, no solo. Como o fosfato em solução teve atividade diferente do fosfato sorvido o pesquisador sugeriu que isto serviria como base para uma curva "fosfato característica" para um sistema heterogêneo.

RAJAN et alii (1974), usando a relação dOH/dp em pH constante concluíram que em baixa concentração de fósforo a adsorção teve lugar principalmente pelo deslocamento dos grupos $(Al - H_2O)$ pelo aumento da concentração de P, e o ponto de adsorção tornou-se o grupo $(Al - OH)$.

Em trabalho mais recente, TAYLOR & ELLIS (1978), utilizaram resinas trocadoras de íons para explicar o mecanismo de adsorção e sugeriram a desprotonação de íon $H_2PO_4^-$, no estágio inicial da adsorção em alta concentração de fósforo. A baixa concentração, o P é retido por dois pontos de ligação após a desprotonação do íon $H_2PO_4^-$.

HSU (1965) estudando a fixação de fosfato por alumínio e ferro em solos ácidos postulou; i) a precipitação e

adsorção resultam de uma mesma força química; se precipitação ou adsorção ocorre, isto é independente da forma de alumínio e/ou ferro presente no momento da reação; ii) a concentração de fosfato na solução é determinada pela soma das atividades de todas as formas de alumínio e ferro .

A hipótese sugerida por RAJAN & PERROT (1975) ao utilizarem a isoterma de Langmuir é de que há mais de duas regiões de adsorção, correspondendo a uma terceira região os valores de concentração alta de fósforo. Estabeleceram que a mais alta concentração, o fósforo é adsorvido; i) em pontos ascendentes resultante do rompimento de polímeros hidroxialumínio e ii) pelo deslocamento do silicato estrutural.

Comparando a adsorção de selenito e fosfato numa argila alofana, RAJAN & WATKINSON (1976), obtiveram resultados indicativos de que a baixa concentração, fosfato e selenito trocam com grupos SO_4 , SiO_4 , H_2O , e OH . Foi adsorvido aproximadamente 3 vezes mais fosfato do que selenito; porque o fosfato desloca mais grupos aquo, tornando a superfície menos positiva. A altas concentrações a adsorção do selenito alcança um máximo e o fosfato continua a ser adsorvido pelo fato de deslocar a estrutura do silicato e provavelmente devido à ruptura de polímeros de óxidos hidratados.

WOLKWEISS *et alii*, (1973), estudaram a sorção de fósforo pelos minerais em solos com pH variando de 4 a 7, utilizando sais de $NaCl$, KCl , $MgCl_2$ e $CaCl_2$ nas soluções de equilíbrio . O efeito do cátion associado na sorção de P pelos minerais de superfície negativa seguiu na ordem $Na^+ < K^+ < Mg^{++} < Ca^{++}$ e para cada cátion a sorção de P aumentou com a concentração. Como efeito, a sorção de P seguiu a série lipotrópica nos minerais e, como esta aumentou com a concentração de sais, os autores sugerem que a sorção se dá principalmente no interior da camada dupla e que a concentração de fósforo na superfície adsorvente aumenta quando a espessura da camada dupla decresce. Sugerem também que o efeito do Ca na sor

ção de fósforo pela gipsita, é devida a formação de uma complexa superfície de Al, Ca e P.

Estudando um solo alofânico do Chile VANDERDEELEN (1973), observou duas etapas diferentes: uma adsorção inicial em que a energia de ativação é de 13 a 16 Kcal/mol e que pode ser explicada por equações de quimisorção e outra etapa atribuída a uma difusão intraparticular.

Com base na teoria de difusão OVERMAN & LASEMAN, (1974), estudaram o transporte de fósforo no solo e observaram que há uma reação química juntamente com adsorção, e sugeriram que uma teoria adequada deveria incluir difusão, convecção, adsorção e processos cinéticos.

TAYLOR & ELLIS (1978), estudaram o mecanismo de adsorção de fosfatos em solos e em resinas trocadoras de anion, com todos os pontos energéticamente homogêneos e obtiveram resultados semelhantes. Depois de algumas considerações, concluíram que durante a adsorção sobre a superfície da resina, em baixas concentrações, o P era preso por dois pontos de ligação depois da desprotonação de íon $H_2PO_4^-$, seguido por um ponto de ligação às mais altas concentrações de P. Isto resultou no desvio da linearidade da equação de Langmuir. Esta hipótese para o mecanismo de adsorção é apresentada para explicar o desvio da curva observada em solos e superfícies minerais.

As duas populações de pontos de adsorção citadas por SYERS et alii (1973), se referem a: parte I - reta que corresponde às mais baixas concentrações de equilíbrio de fósforo e mais alta energia de retenção, parte II - reta correspondente à mais alta concentração de equilíbrio de fósforo; 40 e 52% da adsorção máxima total ocorreu na parte I.

Segundo AVNIMELECH & HAGIN (1965), a fixação de fósforo foi acelerada em vários solos por: i) aplicação de P em solução ocasionando a sua imediata dispersão no solo ii) aumentando o movimento de P no solo pelas mudanças no regime

de água. Concluíram que a dispersão de fósforo num volume de solo fertilizado constitui o limite no processo de sua fixação e por isto pode ser descrito como um processo de transferência controlada.

Estudando a reação do fósforo com caolinita, LOW & BLACK (1950), apresentaram a hipótese de uma reação dupla : primeiro ocorre a substituição do tetraedro de sílica pelo tetraedro de fósforo, e a segunda é a decomposição de P da superfície da argila com precipitação de um composto de fosfato de alumínio.

FRIED & DEAN (1955) sugeriram que a retenção de P pelos solos envolve tres mecanismos: troca de íons, precipitação, e troca de P com íons na superfície do sólido.

3 - MATERIAL E MÉTODO

3.1. - Solo

Para a realização deste trabalho foram selecionados seis solos de importância agrícola do Planalto da Ibiapaba. Segundo o levantamento de reconhecimento semidetalhado da região realizado por INCLAN et alii (1979), os solos são classificados como Latossolos Vermelho Amarelo Distróficos, Latosol Acintado Distrófico, Areia Quartzosa Distrófica e Podsol Vermelho Amarelo Equivalente Eutrófico Latossólico, cujas características de Classificação, Formação Geológica e Material Originário constam da Tabela 1. Em todos os casos, foram colhidas várias subamostras na profundidade da camada arável (0 - 25 cm), próximas ao perfil representativo, as quais foram misturadas e formaram as amostras compostas, que depois de secas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm de abertura constituíram o material para o estudo de adsorção de fósforo.

As características físicas e químicas que de certa forma se relacionam com a adsorção de fósforo no solo são apresentadas na Tabela 2, sendo suas determinações feitas por métodos empregados no Laboratório de Solos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará.

3.2 - Procedimento experimental

3.2.1 - Adsorção de fósforo

Para o estudo de adsorção transferiu-se 3g de solo

Tabela 1 - Classificação, formação geológica e material originário de seis perfis das unidades de solos mais representativas da Região da Ibiapaba, Ceará, Brasil.

Solo	Classificação	formação Geológica	Material Originário
1	LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO A moderado textura média fase floresta subperenifólia relevo suave ondulado.	Devoniano inferior formação Serra Grande	Arenito
2	LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO A moderado textura argilosa fase floresta subperenifólia relevo ondulado.	Devoniano inferior formação Serra Grande	Arenito
3	LATOSOL VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO A proeminente textura argilosa fase floresta subperenifólia relevo suave ondulado.	Devoniano inferior formação Serra Grande	Arenito
4	LATOSOL ACINZENTADO DISTRÓFICO A fraco textura média fase floresta subcaducifólia relevo plano.	Devoniano inferior formação Serra Grande	Arenito
5	AREIA QUARTZOSA DISTRÓFICA A fraco fase floresta subperenifólia relevo suave ondulado.	Devoniano inferior formação Serra Grande	Arenito
6	PODZÓLICO VERMELHO AMARELO EQUIVALENTE EUTRÓFICO LATOSSÓLICO textura franco arenoso fase floresta subperenifólia relevo suave ondulado	Devoniano inferior formação Serra Grande	Arenito

Tabela 2. Algumas características físicas e químicas das seis unidades de solos da Ibiapaba, Ceará, Brasil.

	S O L O					
	1	2	3	4	5	6
Areia grossa %	51,30	32,80	47,40	6,50	42,60	5,40
Areia fina %	25,40	33,80	31,40	72,90	40,20	66,40
Silte %	7,00	5,90	7,30	4,80	8,10	18,90
Argila Total %	16,30	27,50	13,90	15,80	9,10	9,30
pH (H ₂ O)	5,00	4,30	4,20	4,30	4,20	4,30
Ca ⁺⁺ mE/100g	2,40	0,80	0,90	0,70	0,90	1,40
Mg ⁺⁺ "	1,10	1,00	1,00	0,70	0,90	1,00
K ⁺ "	0,07	0,06	0,08	0,12	0,09	0,06
Na ⁺ "	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03
H ⁺ "	2,02	1,84	3,48	1,35	2,76	4,52
Al ⁺⁺⁺ "	0,12	0,63	0,81	0,63	0,87	0,76
T "	5,73	4,35	6,31	3,52	5,55	7,77
P disponível (ppm)	1,10	0,70	5,00	1,70	3,00	6,10
P total (ppm)	88,70	94,40	94,40	63,70	94,40	123,40
Al ₂ O ₃ %	6,00	4,25	7,50	3,00	2,75	3,75
Fe ₂ O ₃ %	1,10	0,60	0,90	0,30	0,30	0,80
SiO ₂ %	7,16	4,78	8,64	3,68	3,34	3,96
M.O. %	1,39	0,98	1,36	0,75	1,33	1,93

para tubos de centrífuga com capacidade de 50ml aos quais adicionou-se 30ml de soluções de fósforo em concentrações crescentes. Para diminuir a atividade microbiana adicionou-se 2 gotas de tolueno a cada tubo.

A suspensão solo/solução ficou em contacto por determinado período de tempo à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) recebendo em cada 12 horas agitação de 30 minutos. Ao fim de cada período estabelecido para o equilíbrio os tubos foram centrifugados a 4.000rpm por meia hora a fim de separar o líquido das partículas sólidas. No sobrenadante foi determinada a concentração de fósforo (C) segundo o método de Murphy utilizando-se espectrofotômetro B&L "Spectronic 20" e o comprimento de onda de 660nm.

O fósforo adsorvido foi calculada pela diferença entre a concentração de fósforo no sobrenadante após os períodos estabelecidos para o equilíbrio solo/solução.

3.2.2 - Adsorção máxima e constante de energia de retenção

Para a determinação da adsorção máxima de fósforo utilizou-se a equação de Langmuir proposta por OLSEN & WATANABE (1957):

$$C/x/m = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b} \quad (1)$$

onde:

C - concentração de fósforo na solução de equilíbrio (ppm)

x/m - quantidade de fósforo adsorvido em unidade de peso do solo (ug/g de solo)

b - adsorção máxima

k - constante de energia de retenção do adsorvente pelo adsorvido

1/b - inclinação da isoterma

A equação (1) corresponde a uma equação linear da for

ma $Y = a + bx$, onde $Y = C/x/m$ e $x = C$.

Para estimativa da adsorção máxima (b_m) e constante de energia de adsorção de fósforo (k) procedeu-se a uma análise de regressão linear com os dados experimentais, de cada período de equilíbrio utilizado adaptados à equação (1).

Com a finalidade de estudar o grau de associação entre as variáveis, sem no entanto estabelecer as relações de causas e efeitos, usou-se o coeficiente de correlação (r). A significância de r foi avaliada pelo teste de t tendo-se adotado os níveis de 5 e 1% de probabilidade.

3.2.3 - Tempo de equilíbrio

Para avaliar o efeito do tempo de contacto sobre a capacidade de adsorção máxima de fósforo tomou-se os períodos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 11 dias para o equilíbrio solo/solução. Nesta etapa do trabalho utilizou-se somente uma solução de KH_2PO_4 em água. As concentrações de fósforo empregadas foram: 0,0, 1,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 15,0, 20,0, 30,0 e 40,0 ppm sendo o pH ajustado a 7 pela adição de NaOH.

3.2.4 - Efeito da solução e do pH

Para o estudo do efeito da solução e do pH na adsorção máxima de fósforo empregou-se soluções de KH_2PO_4 em água, em $CaCl_2$ 0,01M, NaOAc 0,1M e NaCl 0,01M. As concentrações de fósforo empregadas foram: 0,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 20,0 e 40,0 ppm de fósforo. Cada uma destas soluções foi ajustada a pH 7 com NaOH e pH 5 com NaCl.

Em todos os casos foi mantido um único período de contacto solo/solução igual a 4 dias no fim do qual procedeu-se de maneira idêntica ao indicado no item 3.2.1.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Tempo de equilíbrio

Os resultados da adsorção de fósforo nos seis solos estudados através da equação de Langmuir constam nas Tabelas 3 a 8 onde estão indicados os valores das concentrações de fósforo na solução de equilíbrio (C) e fósforo sorvido pelo solo (x/m), para os vários períodos de equilíbrio e concentrações de fósforo a que os solos foram submetidos. Graficamente os resultados são ilustrados nas figuras 1A a 6A (APÊNDICE).

De um modo geral observou-se que em cada período de equilíbrio a quantidade de fósforo sorvido aumentou conforme se incrementou a concentração de fósforo adicionada, embora estes aumentos não tenham conservado a mesma proporção em todas as concentrações. Assim, uma análise dos dados das Tabelas indicadas (3 a 8) mostra que a baixas concentrações de fósforo adicionado a relação fósforo sorvido/fósforo aplicado é maior, diminuindo sensivelmente a altas concentrações ocasionando inflexões nas isotermas de adsorção. Os pontos de inflexão observados na adsorção de fósforo variaram de solo para solo e com os períodos de equilíbrio.

Tomando-se como base a concentração do fósforo no supernadante (C) após o período de equilíbrio, a inflexão na adsorção do fósforo ocorreu quando sua concentração estava em torno de 1-2 µg/ml. Este comportamento é ilustrado nas figuras 1 e 2 que mostram a isoterma de adsorção dos seis solos para o período de equilíbrio constante de 4 dias e na figura 3 que mostra a isoterma de adsorção do solo 4 em alguns dos períodos de tempo utilizado.

Tabela 3 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, µg P/ml), P sorvido pelo solo (x/m, µg P/g) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 1.

Concent. inicial ppm	1 Dia		2 Dias		3 Dias		4 Dias		5 Dias		6 Dias		7 Dias		11 Dias	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,07		0,07		0,09		0,03		0,40		0,47		0,71		0,44	
1	0,39	6,14	0,15	8,47	0,12	8,83	0,01	9,64	0,01	9,90	0,05	9,54	0,04	9,62	0,06	9,44
2,5	1,25	12,52	0,81	16,91	0,59	19,12	0,48	20,22	0,38	21,20	0,40	21,04	0,24	22,60	0,16	23,35
5	3,13	18,69	2,15	28,51	1,76	32,45	1,65	33,52	1,44	35,57	0,99	40,12	1,31	36,86	0,63	43,73
7,5	4,77	27,26	3,70	37,97	3,39	41,11	2,69	48,13	2,64	48,65	2,49	50,15	2,32	51,80	1,24	62,60
10	6,91	30,89	6,17	38,34	4,68	53,19	4,30	56,99	4,07	59,33	4,04	59,60	4,05	59,45	2,80	71,95
15	10,39	46,08	9,75	52,51	7,72	72,80	7,76	72,18	8,39	66,06	7,62	73,79	8,22	67,79	4,36	106,45
20	14,10	59,05	13,89	61,06	12,39	76,11	11,73	82,47	11,35	86,48	10,64	93,60	12,12	78,75	6,33	136,73
30	22,83	71,70	20,98	90,22	17,80	121,97	18,85	111,49	18,50	115,03	17,89	121,15	21,58	84,16	14,74	152,60
40	31,08	89,19	29,28	97,24	23,78	162,20	24,93	150,71	27,34	126,64	27,27	117,30	28,02	119,76	21,14	188,60

Tabela 4 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m, $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 2.

Concent. inicial ppm	1 Dia		2 Dias		3 Dias		4 Dias		5 Dias		6 Dias		7 Dias		11 Dias	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,03		0,03		0,04		0,15		0,24		0,29		0,23		0,34	
1,0	0,24	7,61	0,26	7,40	0,07	9,32	0,02	9,80	0,15	8,53	0,02	9,80	0,08	9,19	0,03	9,68
2,5	0,65	18,50	0,65	18,50	0,35	21,50	0,14	23,59	0,07	24,30	0,13	23,75	0,10	23,99	0,03	24,68
5,0	2,20	28,04	2,00	29,98	1,26	37,40	0,47	45,33	0,30	47,04	0,37	46,34	1,02	39,78	0,35	46,46
7,5	3,65	38,56	3,35	41,45	1,99	55,08	1,26	62,44	0,87	66,33	0,91	65,86	1,39	61,07	0,81	66,87
10,0	5,21	47,94	4,88	51,16	3,73	62,73	2,15	78,51	1,62	83,84	1,57	84,34	3,28	67,24	1,33	86,68
15,0	7,78	72,18	8,06	69,36	6,44	85,56	4,89	101,14	2,28	127,20	3,62	113,82	4,56	104,36	3,37	116,35
20,0	11,61	83,94	11,40	85,95	10,57	94,30	8,79	112,09	8,10	119,04	6,72	132,82	5,29	147,11	4,69	153,07
30,0	18,33	116,72	19,37	106,26	17,35	126,48	14,63	153,73	15,34	146,59	13,68	163,19	12,25	177,48	14,03	159,69
40,0	26,38	136,22	24,93	150,71	25,64	143,57	20,79	192,15	21,90	180,98	19,36	206,44	18,85	211,47	19,30	206,96

Tabela 5 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m, $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 3.

Concent. inicial ppm	1 Dia		2 Dias		3 Dias		4 Dias		5 Dias		6 Dias		7 Dias		11 Dias	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,00		0,05		0,02		0,05		0,00		0,05		0,17		0,13	
1	0,48	5,21	0,54	4,63	0,29	7,10	0,17	8,27	0,17	8,35	0,15	8,47	0,06	9,40	0,14	8,63
2,5	1,40	11,03	1,34	11,56	1,13	13,73	0,96	15,38	0,95	15,46	0,99	15,06	0,67	18,28	0,40	21,01
5	2,95	20,46	3,06	19,34	2,78	22,23	2,37	26,29	2,35	26,49	2,59	24,12	2,05	29,47	1,66	33,42
7,5	4,57	29,28	4,79	27,06	4,83	26,70	3,93	35,67	4,21	32,90	4,28	32,21	3,46	40,38	2,91	45,94
10	6,42	35,80	6,73	32,70	6,77	32,34	5,66	43,37	6,42	35,80	6,19	38,13	5,39	46,10	6,29	37,09
15	9,82	51,79	10,41	45,87	10,11	48,90	9,77	52,31	8,94	60,64	9,77	52,31	9,37	56,26	9,09	59,11
20	14,77	52,28	14,71	52,81	14,15	58,48	13,01	60,86	13,56	64,36	14,32	56,83	13,04	69,63	12,71	72,89
30	22,26	77,42	22,17	78,34	22,20	77,98	20,43	95,65	21,65	83,46	21,30	87,00	22,09	79,07	20,08	99,23
40	26,40	135,96	27,08	129,24	27,11	128,88	26,15	136,48	27,93	120,66	27,88	121,19	28,57	114,26	26,28	137,25

Tabela 6 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m, $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 4.

Concent. inicial ppm	1 Dia		2 Dias		3 Dias		4 Dias		5 Dias		6 Dias		7 Dias		11 Dias	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,06		0,09		0,11		0,07		0,11		0,09		0,12		0,18	
1	0,08	9,17	0,04	9,60	0,06	9,44	0,02	9,82	0,02	9,80	0,02	9,80	0,01	9,90	0,02	9,80
2,5	0,35	21,52	0,24	22,63	0,22	22,83	0,06	24,43	0,14	23,63	0,06	24,44	0,19	23,13	0,04	14,60
5	1,29	37,10	1,01	39,86	0,85	41,51	0,54	44,61	0,52	44,84	0,40	45,98	0,68	43,18	0,31	46,94
7,5	2,29	52,12	1,94	55,60	1,80	57,01	0,93	65,66	0,99	65,06	1,01	64,86	0,80	67,01	0,77	67,27
10	4,12	58,76	3,29	67,07	3,01	69,89	2,44	75,57	2,29	77,14	2,21	77,94	2,05	79,45	1,34	86,56
15	6,94	80,59	6,35	86,49	6,13	88,70	5,44	95,58	4,68	103,19	4,26	107,41	4,91	100,87	3,07	119,25
20	10,40	95,97	10,38	96,24	9,43	105,69	9,14	108,55	7,70	123,00	7,20	128,03	7,41	125,92	5,57	144,30
30	17,81	121,91	17,30	127,00	15,91	140,90	15,50	144,96	14,66	153,37	15,09	149,14	13,85	161,52	12,65	173,45
40	24,89	151,07	24,87	151,34	24,85	151,54	22,79	172,10	22,75	172,47	22,13	178,71	21,46	185,45	17,12	228,78

Tabela 7 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m, $\mu\text{g P/g}$) para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 5.

Concent. inicial ppm	1 Dia		2 Dias		3 Dias		4 Dias		5 Dias		6 Dias		7 Dias		11 Dias	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,12		0,39		0,48		0,20		0,75		0,33		0,49		0,70	
1	0,19	0,11	0,32	0,63	0,02	9,80	0,10	0,99	0,03	9,74	0,08	9,24	0,06	9,44	0,04	9,60
2,5	0,90	16,02	1,13	13,73	0,36	21,42	0,27	22,26	0,33	21,74	0,21	22,93	0,34	21,58	0,28	22,18
5	2,60	24,04	2,18	20,22	1,61	33,86	1,41	35,87	1,53	34,66	1,28	37,16	1,18	38,21	0,31	46,94
7,5	4,21	32,86	3,18	43,16	2,48	50,25	2,67	48,31	2,45	50,49	2,70	47,99	2,38	51,21	1,65	58,50
10	5,94	40,59	4,84	51,60	4,43	55,68	4,46	55,37	3,86	61,44	4,44	55,64	3,41	65,91	2,94	70,58
15	10,03	49,74	9,15	58,52	8,46	65,43	7,74	72,56	6,77	82,27	8,60	63,98	6,53	84,71	6,83	81,74
20	13,29	67,13	13,17	68,26	13,49	65,12	11,43	85,73	11,00	90,00	12,14	78,57	10,61	93,86	9,12	108,79
30	22,79	72,15	20,10	99,03	20,57	94,28	19,48	105,23	19,17	108,29	20,15	98,47	19,43	105,71	16,44	135,54
40	28,62	113,79	27,54	124,57	25,20	148,00	26,13	126,74	26,38	136,25	27,60	124,00	25,18	148,16	24,98	150,22

Tabela 8 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g P/ml}$), P sorvido pelo solo (x/m, $\mu\text{g P/g}$), para uma variação no tempo de equilíbrio de 1 a 11 dias para o solo 6.

Concent. inicial ppm	1 Dia		2 Dias		3 Dias		4 Dias		5 Dias		6 Dias		7 Dias		11 Dias	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,14		0,22		0,18		0,20		0,16		0,09		0,27		0,26	
1	0,38	6,18	0,35	6,50	0,29	7,06	0,25	7,46	0,16	8,37	0,06	9,44	0,04	9,60	0,15	8,55
2,5	1,12	13,79	1,02	14,77	0,96	15,42	0,78	17,23	0,88	16,18	0,49	20,13	0,57	19,28	0,46	20,37
5	3,01	19,85	2,77	22,31	2,73	22,71	2,29	27,10	2,40	25,97	1,54	34,58	2,23	27,70	1,83	31,73
7,5	5,15	23,50	4,62	28,79	4,39	31,79	4,12	33,74	4,04	34,55	4,01	34,91	3,56	39,38	3,36	41,46
10	7,44	25,58	6,76	32,42	6,80	32,02	5,94	40,57	5,89	41,77	6,15	38,50	5,53	44,68	6,82	31,82
15	11,45	35,53	10,24	47,60	10,60	43,98	10,20	48,00	9,51	54,85	9,73	52,68	9,56	54,45	9,72	52,84
20	15,43	45,68	15,35	46,49	14,79	52,12	13,76	52,39	13,80	61,98	13,48	65,24	13,70	62,99	14,10	58,96
30	24,08	59,15	24,73	52,70	23,36	66,39	22,70	73,03	21,49	85,10	18,27	117,35	21,39	86,11	20,78	92,15
40	31,89	81,06	29,32	106,82	27,75	122,52	26,20	138,01	27,77	122,31	26,31	136,85	28,07	119,30	26,14	138,62

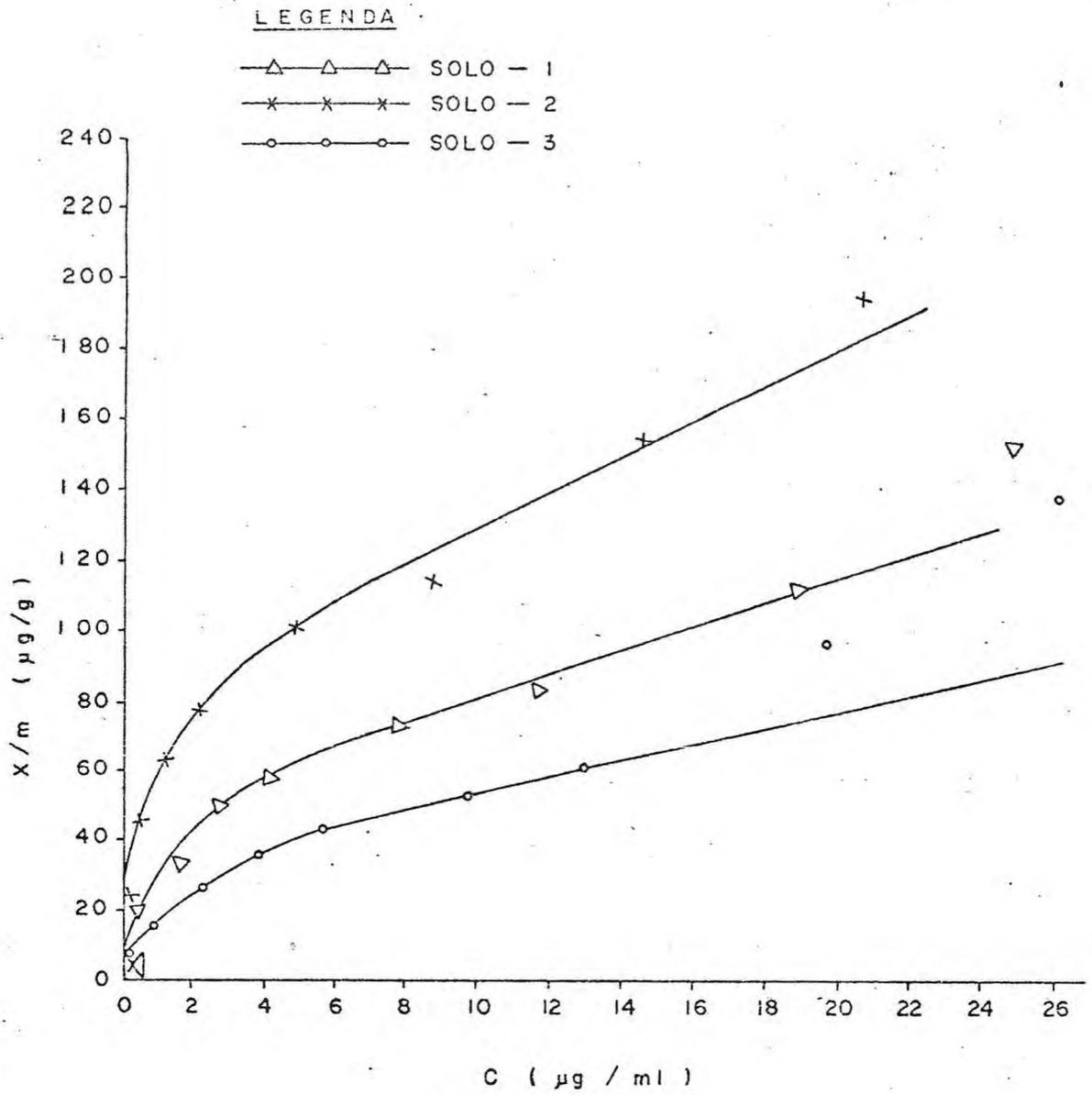


Figura 1 - Isothermas de adsorção de fosfato para os solos 1 , 2 e 3 em quatro dias de equilíbrio.

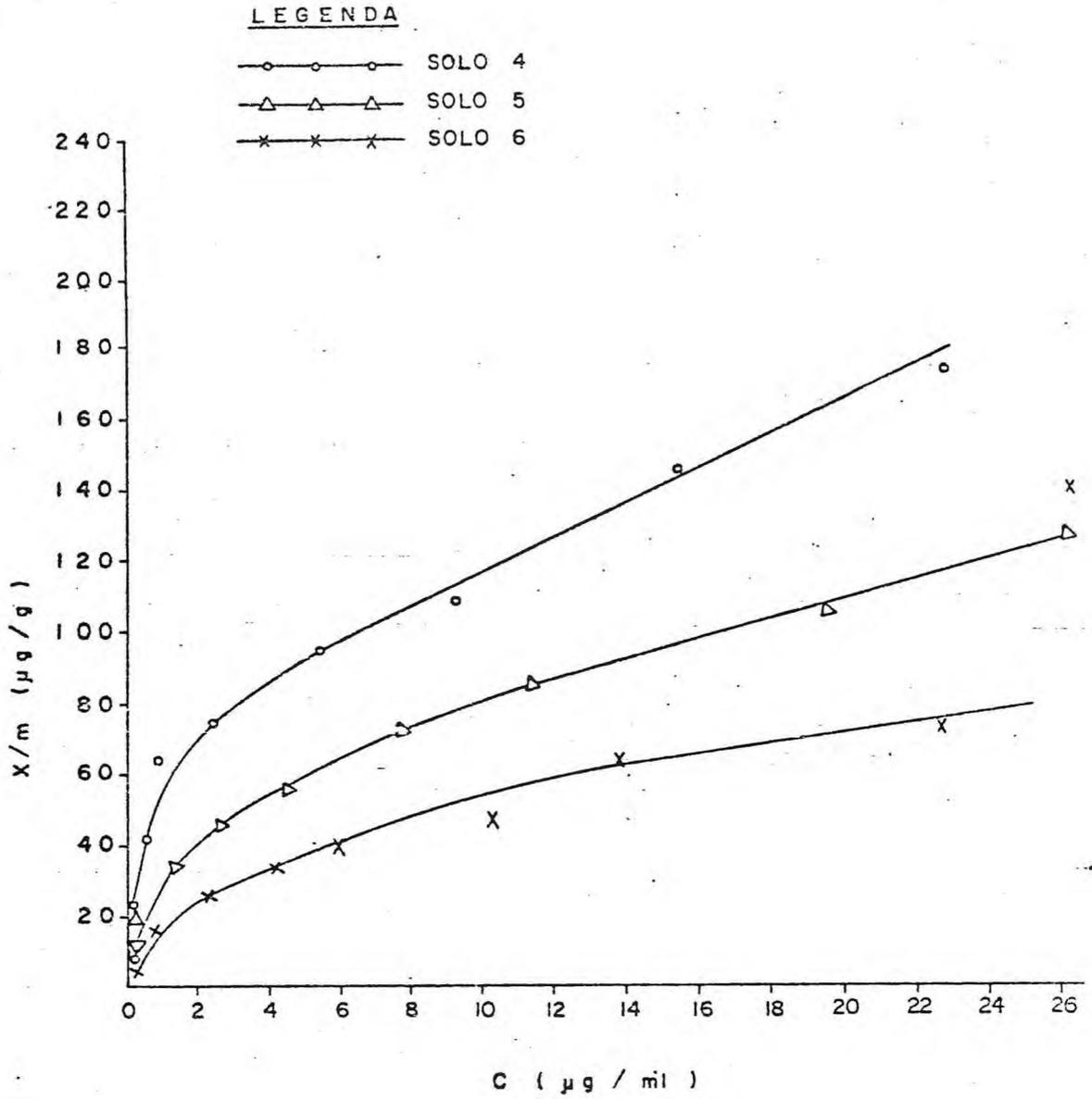


Figura 2 - Isothermas de adsorção de fosfato para os solos 4, 5 e 6, em quatro dias de equilíbrio.

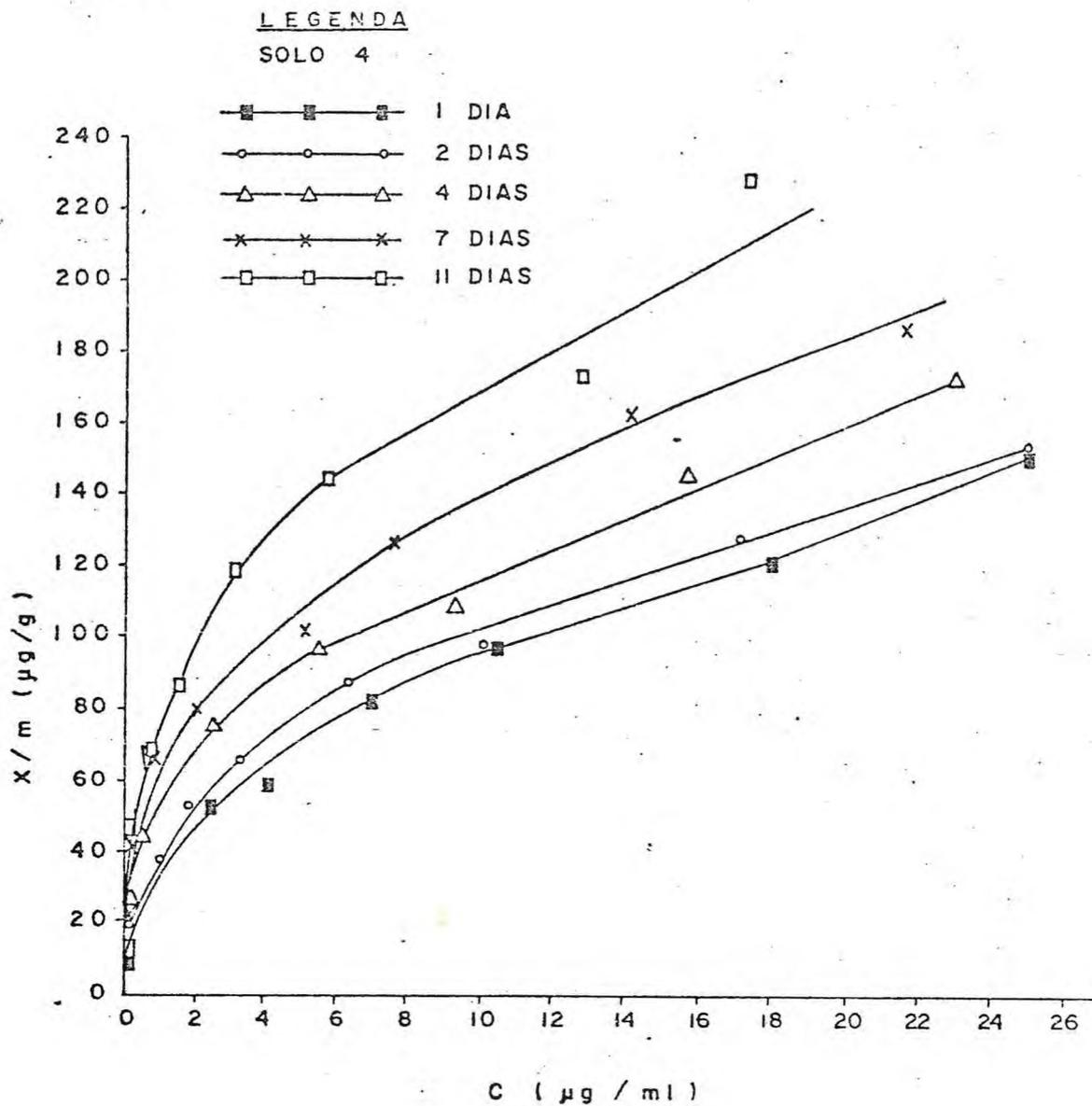


Figura 3 - Isothermas de adsorção de fosfato para o solo 4 em diversos períodos de equilíbrio.

RAJAN & FOX (1975), se referem às inflexões ocorridas no traçado da isoterma como resultado de reações de adsorção diferentes a baixas e altas concentrações.

Para RAJAN et alii (1974) o fosfato é adsorvido a baixa concentração em pontos altamente reativos pela troca com água e outros anions específicos. Os pontos menos reativos poderiam adsorver fosfato pelo mesmo mecanismo e mais outras reações tais como ruptura de polímeros de óxidos hidratados.

Através das Tabelas observa-se que de um modo geral, a adsorção de fósforo aumentou com o tempo de contacto entre o solo e a solução, desta forma o período de 11 dias é o que apresentou maior teor de fósforo adsorvido pelo solo.

Numa análise atenta da adsorção nota-se que a baixas concentrações (geralmente inferior a 7,5 ppm de P aplicado) a maioria dos solos apresentou uma adsorção bem mais lenta após o período de quatro dias de contacto entre o solo e a solução, o que nos sugeriu que, neste período o P adicionado em pequenas concentrações parece já preencher todos os pontos de adsorção existentes no solo, de modo que a variação com o tempo não é grande.

No caso de concentrações maiores (à partir de 7,5ppm) a adsorção ainda continua de maneira apreciável até o período de 11 dias, embora a partir do quarto dia de contacto a proporção de crescimento da adsorção tenha sido menor.

Os resultados obtidos sugeriram que nestes solos o período de 4 dias de contacto entre o solo e a solução é satisfatória para um estudo de adsorção sempre que se empregue soluções de baixa concentrações de P.

Trabalhando com adsorção de fósforo COLEMAN (1944) e LOW & BLACK (1950) sugeriram a existência de mecanismos de adsorção diferentes com o passar do tempo de contacto e variações de concentrações. FOX & KAMPATH (1970) pesquisando a influência de vários períodos de equilíbrio na sorção de fos

fato, encontraram que até 6 dias não foi suficiente para que houvesse o equilíbrio. Em solos ácidos e alcalinos OLSEN & WATANABE (1957) concluíram que a retenção de fósforo aumentou ligeiramente quando o tempo de contacto variou de 24 para 72 horas.

A reação inicial tem sido considerada com uma adsorção de troca do íon fosfato por íon hidroxila nas partículas do solo. A variação nestas reações de adsorção resulta dos íons fosfatos ligarem-se ao ferro e alumínio trocáveis, e aos íons cálcio das argilas e óxidos hidratados, ou permanecerem na parte exterior da rede cristalina. A reação lenta continua pelo aumento gradual do tamanho do cristal dos fosfatos de ferro e de alumínio precipitados com o íon metal, contribuindo para um desaparecimento gradativo dos óxidos hidratados e minerais de argila (LOW & BLACK, 1950).

Comparando os solos entre si, tomando como base os valores de P adsorvido (x/m), em todos os períodos de equilíbrio observamos que os solos 2 e 4 apresentaram os maiores teores de P adsorvido, enquanto os solos 1 e 5 apresentaram valores intermediários e os solos 3 e 6 os valores menores. A variação entre o valor mínimo e um máximo dentro de um mesmo tempo oscilou entre 24% e 86% para os solos indicados.

O solo 4 destacou-se porque adsorveu a maior quantidade de fósforo durante os primeiros dias, sendo nos períodos seguintes superado pelo 2 principalmente nas concentrações altas.

A maior adsorção observada pelos solos 2 e 4 pode ser atribuída ao maior teor de argila e a sua baixa disponibilidade de P (Tabela 2), não se podendo considerar o Al trocável como único fator responsável pela maior adsorção pois os solos 3 e 6 que apresentaram o mais alto teor deste elemento mostraram uma menor adsorção.

Em solos ricos em óxidos e pobres em Al trocável, COLEMAN et alii (1960), relataram que o fosfato foi retido por meio de reações com argilas silicatadas e com os óxidos

independentemente do Al trocável. Para HSU (1965), os óxidos de Fe e hidróxidos amorfos de Al foram responsáveis pela concentração de fosfatos na solução e não o Al e Fe livres. Para estes autores a atividade dos hidróxidos amorfos de Al e óxidos de Fe é exercida em qualquer pH enquanto a atuação do Al é limitada pelo pH.

KITRICK & JACKSON (1957), sugeriram que a adsorção e precipitação basicamente são o mesmo mecanismo, representando ambos a atração entre o alumínio ou ferro e fosfato. Entretanto, HSU & RENNIE (1962), consideraram a adsorção um caso especial de precipitação, em que o Al ou Fe permanece como o elemento constituinte do hidróxido ou óxido que reage com o fosfato. Sugeriram ainda que o mecanismo de fixação basicamente segue o princípio do produto de solubilidade, mas a atividade de todas as formas de Al e Fe incluído Al amorfo, hidróxidos e óxidos de ferro, poderia influenciar a concentração do fosfato na solução.

SYERS et alii (1971) observaram estreita relação entre a adsorção do P e o Al trocável. Contudo, a remoção deste não alterou significativamente a quantidade de P adsorvido, sugerindo assim que a atividade dos componentes amorfos foi mais pronunciada.

O fator tempo - período de equilíbrio - influiu de maneira diferente para cada solo. Nos períodos menores, os solos tiveram a seguinte sequência, em ordem decrescente de P adsorvido: solo 4, 2, 5, 1, 3 e 6. À medida que o tempo foi aumentando, a ordem passou a ser: solo 2, 4, 1, 5, 6 e 3.

A supremacia nas adsorções de P do solo 2 sobre o solo 4 e do solo 1 sobre o solo 5, com o passar do tempo pode-se atribuir em parte aos maiores teores de argila que apresentam estes solos (solo 2 e 4 em relação a 4 e 5 respectivamente), e à ação conjunta de outros fatores: M.O, Fe_2O_3 , Al_2O_3 não podendo se destacar nenhum destes em particular devido a seus valores analíticos serem relativamente próximos, dado que os seis solos pertencem a uma região de mesma

formação geológica e material originário (Tabela 1).

As diferenças encontradas entre os solos podem estar ligadas ao fato de haver reações simultâneas de adsorção e precipitação de fósforo conduzidas pelas mesmas forças, mas que basicamente diferem no grau de polimerização dos hidróxidos de Fe e Al no solo causando a fixação, (HSU,1965).

Na Tabela 9, são apresentadas as equações das isotermas de Langmuir, a estimativa da adsorção máxima (b_M) e a constante de energia de retenção do fósforo (k) para os sete tempos considerados nos solos estudados. Na totalidade dos casos obtiveram-se altos valores nos coeficientes de regressão, sendo em sua maioria significativos estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade, sugerindo que a isoterma de Langmuir descreve de maneira adequada a adsorção de fósforo nos solos estudados.

Em relação a adsorção máxima (b_M), variou consideravelmente dentro dos diversos tempos de equilíbrio estudados em cada solo e de um solo para outro.

No que concerne à variável tempo, a adsorção máxima para os solos 1, 4 e 5 ocorreu aos 11 dias de contacto, enquanto os solos 2, 3 e 6 apresentaram o máximo em períodos menores.

As adsorções máximas nos diversos períodos de tempo apresentaram variações entre si em 78, 103, 80, 86, 69 e 57% para os solos 1, 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente. No entanto as equações das isotermas apresentaram coeficientes de regressão altamente significativos, este fato sugere que, para ter valores de adsorção máxima comparáveis, estes devem ser obtidos em condições e tempo bem padronizados.

Devido à variação de tempo em que ocorreu a adsorção máxima nos vários solos, poderia ser sugerida a utilização da aquela apresentada no 4º dia de equilíbrio, para um posterior estudo sobre a aplicação de fósforo nestes solos. A sugestão é baseada no fato de que neste período se tem valores que são

Tabela 9 - Equação de regressão do P nas soluções de equilíbrio (C, µg/ml) versus relação de P em equilíbrio para o P adsorvido (C/x/m), adsorção máxima (b_M), energia de retenção (k) e coeficiente de regressão, para os solos 1,2,3,4,5 e 6 equilibrados em soluções de concentração variando de 0-40ppm de P em H₂O a pH 7,0 e períodos de 1,2,3,4,5,6,7 e 11 dias. (b_M em µg/g solo; k em ml x 10⁴/µg).

Solos e Tratamentos	Equação de regressão	b_M	k	r	
Solo 1.	1 dia	$Y = 0,1994 + 0,0083x$	120,7001	0,0694	0,9344**
	2 dias	$Y = 0,0630 + 0,0090x$	111,2347	0,1428	0,9447**
	3 dias	$Y = 0,0468 + 0,0060x$	165,1800	0,1293	0,8763**
	4 dias	$Y = 0,0335 + 0,0065x$	154,0269	0,1829	0,9290**
	5 dias	$Y = 0,0300 + 0,0074x$	135,3730	0,2465	0,9686**
	6 dias	$Y = 0,0320 + 0,0073x$	137,3947	0,2273	0,9841**
	7 dias	$Y = 0,0252 + 0,0090x$	110,9385	0,3581	0,9648**
	11 dias	$Y = 0,0135 + 0,0051x$	197,2776	0,3764	0,9819**
Solo 2.	1 dia	$Y = 0,0573 + 0,0056x$	177,0538	0,0986	0,9391**
	2 dias	$Y = 0,0541 + 0,0056x$	177,0538	0,1045	0,9331**
	3 dias	$Y = 0,0244 + 0,0065x$	154,3925	0,2655	0,9793**
	4 dias	$Y = 0,0129 + 0,0053x$	189,7623	0,4091	0,9648**
	5 dias	$Y = 0,0098 + 0,0056x$	179,4688	0,5676	0,9919**
	6 dias	$Y = 0,0090 + 0,0049x$	110,6807	0,5402	0,9817**
	7 dias	$Y = 0,0174 + 0,0041x$	224,9779	0,2342	0,9405**
	11 dias	$Y = 0,0063 + 0,0050x$	200,1321	0,7917	0,9820**
Solo 3.	1 dia	$Y = 0,1309 + 0,0051x$	187,6877	0,0407	0,7560*
	2 dias	$Y = 0,1478 + 0,0049x$	205,5921	0,0329	0,7476*
	3 dias	$Y = 0,1128 + 0,0063x$	157,7038	0,0562	0,7685*
	4 dias	$Y = 0,0779 + 0,0065x$	154,5356	0,0830	0,8196**
	5 dias	$Y = 0,0077 + 0,0073x$	136,4815	0,0949	0,8807**
	6 dias	$Y = 0,0855 + 0,0072x$	138,7925	0,0842	0,8498**
	7 dias	$Y = 0,0507 + 0,0088x$	114,0641	0,1730	0,9368**
	11 dias	$Y = 0,0528 + 0,0071x$	142,6737	0,3145	0,8525**

Tabela 9 (Continuação)

Solos e Tratamentos	Equação de regressão	b_M	k	r
Solo 4. 1 dia	$Y = 0,0285 + 0,0062x$	161,3684	0,2171	0,9650**
2 dias	$Y = 0,0118 + 0,0084x$	119,3460	0,7072	0,9688**
3 dias	$Y = 0,0183 + 0,0061x$	163,2733	0,3350	0,9793**
4 dias	$Y = 0,0122 + 0,0059x$	170,5321	0,4804	0,9740**
5 dias	$Y = 0,0109 + 0,0056x$	178,3485	0,5129	0,9891**
6 dias	$Y = 0,0096 + 0,0056x$	179,4366	0,5830	0,9874**
7 dias	$Y = 0,0117 + 0,0052x$	192,9012	0,4427	0,9824**
11 dias	$Y = 0,0073 + 0,0045x$	222,1383	0,6201	0,9771**
Solo 5. 1 dia	$Y = 0,0764 + 0,0084x$	119,5314	0,1095	0,9021**
2 dias	$Y = 0,0659 + 0,0067x$	150,1276	0,1010	0,9363**
3 dias	$Y = 0,0294 + 0,0107x$	93,8615	0,3623	0,8287**
4 dias	$Y = 0,0206 + 0,0087x$	114,5567	0,4233	0,9741**
5 dias	$Y = 0,0223 + 0,0073x$	136,4815	0,3289	0,9718**
6 dias	$Y = 0,0348 + 0,0080x$	124,8910	0,2304	0,9498**
7 dias	$Y = 0,0268 + 0,0066x$	152,3926	0,2448	0,9130**
11 dias	$Y = 0,0170 + 0,0063x$	158,4384	0,3709	0,9714**
Solo 6. 1 dia	$Y = 0,1356 + 0,0105x$	95,3471	0,0774	0,8843**
2 dias	$Y = 0,1174 + 0,0097x$	102,7760	0,0829	0,8311**
3 dias	$Y = 0,1189 + 0,0067x$	150,2314	0,0560	0,8075**
4 dias	$Y = 0,0759 + 0,0079x$	126,3360	0,1042	0,8315**
5 dias	$Y = 0,0734 + 0,0075x$	133,9190	0,1017	0,8918**
6 dias	$Y = 0,0615 + 0,0067x$	149,5193	0,1088	0,7795*
7 dias	$Y = 0,0559 + 0,0083x$	120,5938	0,1483	0,9090**
11 dias	$Y = 0,0671 + 0,0075x$	133,2143	0,1118	0,7718*

* significativo ao nível de 5%

** significativo ao nível de 1%

relativamente próximos do valor máximo e todos de uma magnitude acima da média. Outrossim, há ainda a considerar que ao testar a produção máxima da cultura relacionada à capacidade máxima de adsorção, utiliza-se valores submúltiplos do valor máximo estabelecido. BRAGA & DEFELIPO (1972), utilizaram doses de fósforo para o teste, variando de 0,4 a 1,3 do valor da adsorção máxima; VASCONCELOS *et alii* (1975), utilizaram 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0 da adsorção máxima; BAHIA FILHO & BRAGA (1975), de 0,4, 0,8 e 1,2 da adsorção máxima.

Para a energia de retenção repetiu-se os agrupamentos nos solos caracterizando-se na mesma ordem de importância que na adsorção. Os solos com maior poder de retenção de fósforo, (2, 4, 5 e 1) apresentaram a maior energia de retenção nos períodos maiores, como uma função do tempo. Os solos com fraco poder de adsorção apresentaram maior (k) logo nos primeiros períodos.

A energia apresentou-se mínima nos solos 3 e 6 com um máximo aos 7 dias, e valores próximos entre si. Entretanto os solos 4 e 2 apresentaram-na em teores altos com 2 e 11 dias respectivamente.

4.2 - Efeito da solução e do pH

Nas Tabelas 10 a 15 apresentam-se para cada solo, os resultados da concentração de fósforo na solução de equilíbrio (C) e fósforo adsorvido (x/m) de soluções de KH_2PO_4 em água, NaCl 0,01M, CaCl_2 0,01M e NaOAc 0,1M respectivamente em pHs 5 e 7, e na Tabela 16 mostram-se as respectivas equações de adsorção, adsorção máxima, constante de energia e coeficientes de regressão. Os resultados de adsorção também são ilustrados graficamente nas figuras 7A a 12A (APÊNDICE).

Neste experimento, de modo semelhante ao obtido na primeira fase do trabalho, foram encontrados coeficientes de

Tabela 10 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{gP/ml}$), P sorvido pelo solo, em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M em pHs 5 e 7 , em quatro dias , para o solo 1.

Concent. inicial ppm	H_2O pH7		H_2O pH5		NaCl pH7		NaCl pH5		NaOAc pH7		NaOAc pH5		CaCl_2 pH7		CaCl_2 pH5	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,03		0,39		0,19		0,13		0,38		0,03		0,01		0,02	
1	0,01	9,64	0,11	8,87	0,06	9,40	0,10	9,01	0,10	9,01	0,04	9,56	0,01	9,91	0,04	9,64
2,5	0,48	20,22	0,59	19,08	0,36	21,44	0,47	20,27	0,22	22,81	0,12	23,81	0,04	24,56	0,04	24,64
5	1,85	33,52	1,49	35,15	0,96	40,44	1,02	39,76	0,42	45,75	0,61	43,84	0,12	48,83	0,16	48,39
7,5	2,69	48,13	2,90	45,98	2,03	54,73	3,25	42,46	0,94	65,56	1,45	60,55	0,25	72,54	0,53	69,65
10	4,30	56,99	4,60	53,99	3,45	65,53	3,25	67,46	2,68	73,21	2,36	76,41	0,44	95,55	0,58	94,22
15	7,78	72,18	7,70	73,00	6,95	80,51	5,99	90,09	4,89	101,07	5,00	100,05	0,79	142,03	5,01	99,85
20	11,73	82,47	11,04	89,59	8,74	112,60	8,81	111,91	7,71	122,90	8,19	118,05	0,88	191,21	4,89	151,06
40	24,93	150,71	23,84	161,60	22,08	179,17	23,10	169,03	21,84	181,62	21,60	184,02	2,35	376,53	15,78	242,18

Tabela 11 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{gP/ml}$), P sorvido pelo solo, em H_2O , NaCl 0,01 M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M em pHs 5 e 7, em quatro dias, para o solo 2.

Concent. inicial	H_2O pH7		H_2O pH5		NaCl pH7		NaCl pH5		NaOAc pH7		NaOAc pH5		CaCl_2 pH7		CaCl_2 pH5		
	ppm	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,15			0,30		0,04		0,03		0,42		0,16		0,01		0,04	
1	0,02	9,80	0,08	9,15	0,09	9,07	0,04	9,64	0,18	8,23	0,03	9,70	0,01	9,92	0,02	9,82	
2,5	0,14	23,59	0,38	21,22	0,14	23,61	0,07	24,28	0,27	22,34	0,02	24,82	0,06	24,36	0,04	24,64	
5	0,47	45,33	0,76	42,41	0,41	45,85	0,15	48,49	0,36	46,42	0,12	48,81	0,10	49,03	0,05	49,48	
7,5	1,26	62,44	1,41	60,93	0,72	67,75	0,82	66,81	0,85	66,47	0,46	70,43	0,06	74,35	0,12	73,75	
10	2,15	78,51	2,22	77,80	1,29	87,08	1,00	90,00	1,32	86,82	0,87	91,29	0,07	99,27	0,18	98,15	
15	4,89	101,14	4,49	105,06	3,02	119,77	2,63	123,70	2,44	125,65	2,60	123,98	0,35	146,46	1,54	134,56	
20	8,79	112,09	6,47	135,34	4,75	152,47	4,32	156,79	4,73	152,71	4,63	153,65	0,51	194,85	1,71	182,85	
40	20,79	192,15	18,84	211,57	15,98	240,17	16,44	235,64	16,48	235,18	15,64	243,57	1,74	382,57	9,34	306,58	

Tabela 12 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{gP/ml}$), P sorvido pelo solo, em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M em pHs 5 e 7, em quatro dias, para o solo 3.

Concent. inicial ppm	H_2O pH7		H_2O pH5		NaCl pH7		NaCl pH5		NaOAc pH7		NaOAc pH5		CaCl_2 pH7		CaCl_2 pH5	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,05		0,16		0,01		0,03		0,16		0,05		0,04		0,00	
1	0,17	8,27	0,39	6,14	0,14	8,61	0,15	8,51	0,12	8,79	0,02	9,80	0,03	9,70	0,02	9,82
2,5	0,96	15,38	1,12	13,81	0,49	20,13	0,69	18,12	0,52	19,77	0,27	22,26	0,09	24,06	0,09	24,09
5	2,37	26,29	2,63	23,72	1,33	36,68	1,62	33,80	1,93	30,72	1,19	38,14	0,25	47,52	0,18	48,16
7,5	3,93	35,67	4,55	29,52	2,86	46,42	4,07	34,29	3,04	44,61	2,74	47,59	0,65	68,50	1,15	63,49
10	5,66	43,37	6,16	38,36	5,05	49,45	4,88	51,15	5,55	44,49	4,27	57,25	0,98	90,16	1,95	80,48
15	9,77	52,31	8,77	62,29	7,13	78,72	7,64	73,58	8,77	62,29	7,23	77,67	2,11	126,89	4,69	103,11
20	13,01	60,85	12,31	76,87	11,76	82,43	11,40	85,95	11,61	83,92	11,06	89,43	3,32	166,81	7,55	124,53
40	26,15	136,48	26,32	136,80	22,87	171,34	24,57	154,33	27,12	128,75	25,63	143,73	5,71	342,86	21,65	183,45

Tabela 13 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{gP/ml}$), P sorvido pelo solo, em H_2O , NaCl 0,01 M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M em pHs 5 e 7, em quatro dias, para o solo 4.

Concent. inicial ppm	H_2O pH7		H_2O pH5		NaCl pH7		NaCl pH5		Na OAc pH7		Na OAc pH5		CaCl_2 pH7		CaCl_2 pH5	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,07		0,13		0,02		0,04		0,20		0,11		0,01		0,01	
1	0,02	9,82	0,07	9,33	0,27	7,30	0,04	9,64	0,04	9,59	0,03	9,72	0,01	9,92	0,01	9,92
2,5	0,06	24,43	0,18	23,23	0,09	24,07	0,09	24,07	0,22	22,82	0,04	24,64	0,04	24,56	0,02	24,82
5	0,54	44,61	0,54	44,57	0,27	47,26	0,28	47,14	0,47	45,33	0,05	49,48	0,05	49,48	0,03	49,76
7,5	0,93	65,66	1,35	61,48	0,72	67,79	1,11	63,93	1,02	64,81	0,30	71,98	0,07	74,27	0,10	74,03
10	2,44	75,57	2,22	77,84	1,36	86,37	0,98	90,18	1,42	85,75	0,72	92,84	0,08	99,19	0,30	96,96
15	5,44	95,58	3,98	110,23	2,44	125,61	2,51	124,88	2,85	121,46	2,04	129,55	0,36	146,38	0,51	144,85
20	9,14	108,55	7,28	127,23	5,14	148,64	4,75	152,54	5,79	142,08	4,36	156,41	0,36	196,38	1,84	181,56
40	22,79	172,10	20,08	199,23	17,86	221,37	16,42	235,82	17,42	225,76	15,49	245,12	1,45	385,51	9,23	307,71

Tabela.14 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{gP/ml}$), P sorvido pelo solo, em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M em pHs 5 e 7, em quatro dias, para o solo 5.

Concent. inicial ppm	H_2O pH7		H_2O pH5		NaCl pH7		NaCl pH5		Na OAc pH7		Na OAc pH5		CaCl_2 pH7		CaCl_2 pH5	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,20		0,35		0,02		0,01		0,37		0,07		0,01		0,01	
1	0,10	8,99	0,24	7,58	0,02	9,80	0,03	9,74	0,05	9,49	0,03	9,74	0,02	9,83	0,04	9,64
2,5	0,27	22,26	0,33	21,66	0,06	24,36	0,18	23,23	0,25	22,46	0,05	24,54	0,04	24,64	0,05	24,46
5	1,41	35,87	1,24	37,56	0,39	46,06	0,34	46,58	1,14	38,65	0,28	47,22	0,05	49,52	0,14	48,63
7,5	2,67	48,31	2,53	49,72	1,49	60,11	1,61	58,90	2,34	51,57	0,86	66,35	0,11	73,94	0,36	71,38
10	4,46	55,37	3,03	69,65	2,74	72,59	2,28	77,24	3,53	64,66	1,83	81,71	0,17	98,27	0,59	94,14
15	7,74	72,56	6,10	88,98	5,01	99,85	4,10	108,02	7,16	78,44	4,15	108,46	0,33	146,66	1,74	132,57
20	11,43	85,73	10,44	95,59	9,06	109,40	7,40	126,02	11,06	89,39	7,59	124,05	0,80	192,03	3,67	163,25
40	15,50	144,96	23,20	168,00	24,58	154,23	21,92	180,76	26,92	130,81	20,98	190,22	0,72	392,84	14,96	250,35

Tabela 15 - Concentração de P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{gP/ml}$), P sorvido pelo solo, em H_2O , NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M e CaCl_2 0,01M em pHs 5 e 7, em quatro dias, para o solo 6.

Concent. inicial ppm	H_2O pH7		H_2O pH5		NaCl pH7		NaCl pH5		Na OAc pH7		Na OAc pH5		CaCl_2 pH7		CaCl_2 pH5	
	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m	C	x/m
0	0,20		0,12		0,10		0,08		0,18		0,17		0,02		0,0	
1	0,25	7,46	0,10	9,03	0,03	9,70	0,07	9,34	0,19	8,05	0,04	9,60	0,03	9,72	0,04	9,64
2,5	0,78	17,23	0,93	15,72	0,48	20,23	0,49	20,05	0,67	18,34	0,03	24,70	0,07	24,27	0,08	24,19
5	2,29	27,10	2,20	28,00	1,52	34,80	1,24	37,58	2,10	28,99	0,84	41,59	0,31	46,86	0,31	46,90
7,5	4,12	33,74	3,60	38,96	2,86	46,44	3,49	40,06	3,91	35,88	1,99	55,08	0,76	67,35	0,80	66,99
10	5,94	40,57	4,99	50,07	4,59	54,09	3,62	63,77	4,97	50,33	3,35	66,53	0,43	95,66	1,63	83,70
15	10,20	48,00	8,25	76,47	7,57	74,31	7,20	77,95	8,33	66,72	6,32	86,85	1,43	135,67	3,16	118,40
20	13,76	62,39	1,65	83,46	11,17	88,29	10,06	99,38	12,11	78,89	9,68	103,24	1,27	187,28	5,51	144,86
40	26,20	138,01	4,47	155,26	27,19	128,09	24,51	154,88	24,04	159,55	21,47	185,31	2,64	373,59	20,20	197,95

regressão linear altamente significativos para as equações de Langmuir. Verificou-se também que o fósforo sorvido aumentou na medida em que aumentou a sua concentração na solução de equilíbrio, independentemente do íon acompanhante e do pH utilizado. Em todos os casos encontrou-se que o aumento de fósforo sorvido foi proporcionalmente menor conforme aumentou o pH adicionado o que se deduziu analisando a relação fósforo sorvido/fósforo aplicado.

Comparando os efeitos das soluções de equilíbrio utilizadas (H_2O , $CaCl_2$, $NaOAc$ e $NaCl$) observou-se que a adsorção maior foi obtida com emprego de $CaCl_2$ seguindo-se o $NaOAc$ e $NaCl$ e finalmente a água. Este comportamento foi atribuído ao efeito do cation (Ca^{++} , Na^+ ou H^+) do sal adicionado. Assim a maior adsorção obtida com $CaCl_2$ efetivamente corrobora a hipótese de uma possível ligação coloide-Ca-fosfato, favorecida pela carga divalente e positiva que apresenta o cálcio..

FRIED & DEAN (1955), constataram que os cátions Ca^{++} , Na^+ e H^+ afetaram a extensão da reação de fixação de fósforo. Classificaram quanto à interferência, em primeiro lugar o Ca^{++} , depois o H^+ e por último o Na^+ .

Utilizando o $NaOAc$ e $CaCl_2$ em estudo de adsorção de fósforo FOX & KAMPRATH (1970), também encontraram uma maior adsorção em $CaCl_2$ e indicaram ainda a vantagem de seu emprego facilitar o trabalho da análise do fósforo, por fornecer extratos de cor clara.

Observando o efeito do pH em cada uma das soluções obteve-se que em água, no cloreto e no acetato de sódio a adsorção de fósforo pelos solos foi superior a pH 5. No caso do cloreto de cálcio ocorreu o fenômeno contrário, isto é, os solos adsorveram mais a pH 7, como se pode verificar nos dados de adsorção das Tabelas 10 a 15. Estes mesmos resultados puderam ser deduzidos a partir das adsorções máximas (b_M) dos solos para cada solução nos dois valores de pH apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Equação de regressão do P nas soluções de equilíbrio (C, $\mu\text{g/ml}$) versus relação de P em equilíbrio para o P adsorvido (C/X/m), adsorção máxima (b_M), energia de retenção (k) e coeficientes de regressão, para solos equilibrados em soluções de concentração variando de 0-40ppm de P, após 4 dias de equilíbrio em H_2O , NaCl 0,01M, NaAcO 0,1M e CaCl_2 0,01M a pHs 7 e 5. (b_M em $\mu\text{g/g}$ solo; k em $\text{ml} \times 10^4 / \mu\text{g}$)

Solos e Tratamentos	Equação de regressão	b_M	k	r
H_2O pH7	solo 1 $Y = 0,0335 + 0,0065x$	154,0269	0,1829	0,9290**
	solo 2 $Y = 0,0129 + 0,0053x$	189,7623	0,4091	0,9648**
	solo 3 $Y = 0,0779 + 0,0065x$	154,5356	0,0830	0,8196**
	solo 4 $Y = 0,0122 + 0,0059x$	170,5321	0,4804	0,9740**
	solo 5 $Y = 0,0206 + 0,0087x$	114,5567	0,4233	0,9741**
	solo 6 $Y = 0,0759 + 0,0079x$	126,3360	0,1042	0,8315**
H_2O pH5	solo 1 $Y = 0,0413 + 0,0054x$	186,6368	0,1297	0,8991**
	solo 2 $Y = 0,0172 + 0,0040x$	249,6256	0,2333	0,9811**
	solo 3 $Y = 0,1005 + 0,0042x$	240,2691	0,0414	0,8001*
	solo 4 $Y = 0,0130 + 0,0047x$	213,6752	0,3585	0,9878**
	solo 5 $Y = 0,0311 + 0,0513x$	194,9698	0,1648	0,9496**
	solo 6 $Y = 0,0606 + 0,0049x$	203,9152	0,0810	0,8408**
NaCl 0,01M pH7	solo 1 $Y = 0,0247 + 0,0050x$	197,8631	0,2042	0,9291**
	solo 2 $Y = 0,0094 + 0,0037x$	268,5285	0,3968	0,9929**
	solo 3 $Y = 0,0414 + 0,0053x$	187,4063	0,1287	0,8408*
	solo 4 $Y = 0,0125 + 0,0038x$	260,9603	0,3074	0,9158**
	solo 5 $Y = 0,0153 + 0,0061x$	163,8538	0,4000	0,8172*
	solo 6 $Y = 0,0337 + 0,0070x$	142,8571	0,2078	0,9577**
NaCl 0,01M pH5	solo 1 $Y = 0,0302 + 0,0050x$	200,8435	0,1648	0,9428**
	solo 2 $Y = 0,0063 + 0,0040x$	251,5723	0,6272	0,9884**
	solo 3 $Y = 0,0414 + 0,0053x$	187,4063	0,1287	0,8408*
	solo 4 $Y = 0,0125 + 0,0038x$	260,9603	0,3074	0,9158**
	solo 5 $Y = 0,0153 + 0,0061x$	163,8538	0,4000	0,8172**
	solo 6 $Y = 0,0337 + 0,0070x$	142,8571	0,2078	0,9577**

Tabela 16 - (continuação)

Solos e					
Tratamentos		Equação de regressão	b_M	k	r
NaOAc 0,1M pH7	Solo 1	$Y = 0,0143 + 0,0051x$	195,2744	0,3591	0,9815**
	Solo 2	$Y = 0,0119 + 0,0035x$	283,1915	0,2956	0,9782**
	Solo 3	$Y = 0,0048 + 0,0068x$	146,5631	0,1417	0,9150**
	Solo 4	$Y = 0,0101 + 0,0040x$	249,8751	0,3958	0,9846**
	Solo 5	$Y = 0,0276 + 0,0072x$	138,1941	0,2625	0,9588**
	Solo 6	$Y = 0,0618 + 0,0049x$	204,5826	0,0791	0,8058*
NaOAc 0,1M pH5	Solo 1	$Y = 0,0142 + 0,0051x$	195,1600	0,3617	0,9685**
	Solo 2	$Y = 0,0051 + 0,0040x$	252,3978	0,7714	0,7494*
	Solo 3	$Y = 0,0097 + 0,0080x$	125,2113	0,8266	0,9022**
	Solo 4	$Y = 0,0041 + 0,0039x$	252,7167	0,9579	0,9864**
	Solo 5	$Y = 0,0090 + 0,0051x$	194,3635	0,5744	0,9790**
	Solo 6	$Y = 0,0205 + 0,0053x$	189,8975	0,2565	0,9145**
CaCl ₂ 0,01M pH7	Solo 1	$Y = 0,0023 + 0,0021x$	272,2265	0,9294	0,7998*
	Solo 2	$Y = 0,0014 + 0,0019x$	523,7845	1,3790	0,8549**
	Solo 3	$Y = 0,0064 + 0,0026x$	378,7879	0,4152	0,8225*
	Solo 4	$Y = 0,0011 + 0,0019x$	516,1557	1,7565	0,9308**
	Solo 5	$Y = 0,0013 + 0,0024x$	423,9084	1,8230	0,8730**
	Solo 6	$Y = 0,0038 + 0,0023x$	426,2575	0,6146	0,5487ns
CaCl ₂ 0,01M pH5	Solo 1	$Y = 0,0071 + 0,0042x$	237,8687	0,5952	0,9213**
	Solo 2	$Y = 0,0027 + 0,0029x$	345,6619	1,0711	0,9128**
	Solo 3	$Y = 0,0098 + 0,0053x$	188,6792	0,5415	0,9795**
	Solo 4	$Y = 0,0015 + 0,0031x$	317,6620	2,0508	0,9912**
	Solo 5	$Y = 0,0042 + 0,0038x$	263,1579	0,9039	0,9943**
	Solo 6	$Y = 0,0075 + 0,0048x$	209,1175	0,6356	0,9936**

* significativo ao nível de 5%

** significativo ao nível de 1%

ns não significativo

O fato de haver mais adsorção em H_2O , NaOAc e NaCl quando o pH é 5 poderia ser explicado pela presença dos polímeros de hidróxidos de alumínio cuja carga se torna positiva à medida que o pH do meio diminui. É também a pH ácidos que pode haver uma maior solubilidade dos hidróxidos livres de alumínio que precipitariam os íons $H_2PO_4^-$ da solução. No entanto, para todos os solos estudados a diferença na adsorção com estas soluções a pH 5 e pH 7 foi pequena, provavelmente devido ao fato de apresentarem também um baixo teor de alumínio trocável.

BECKWITH (1965), utilizou a solução de acetato de sódio com pH em torno de 5,1 - 5,2, com tendência para mais ácido a fim de minimizar o alumínio removido do solo. Este pesquisador justifica o uso do acetato de sódio, por apresentar a vantagem de poder se utilizar em solos ácidos ou calcários, por seu poder tampão.

Tendo em conta que os seis solos em seu estado natural possuem pH entre 5 e 4,2 pode-se considerar que houve uma maior interferência da solução a pH 7 sobre a adsorção dos solos, enquanto que na solução a pH 5 a interferência deve ter sido quase nula devido à identidade entre o solo e a solução no que diz respeito a este valor.

Com a solução de $CaCl_2$ 0,01M a adsorção máxima ocorreu a pH 7 e a diferença sobre a adsorção a pH 5, em alguns solos, foi duas vezes maior. Esta maior adsorção, a pH 7, pode ser atribuída a uma adsorção pelos colóides através de uma ponte de cálcio e à formação de algumas formas de fosfato de cálcio, os quais aumentam à medida que se eleva o pH.

SAMPLE & COPELAND (1972) estudaram a adsorção utilizando $CaCl_2$ 0,01M e H_2O , registrando que a sorção máxima com a primeira solução foi duas vezes maior que usando soluções aquosas.

Comparando os solos estudados verifica-se que os menores valores de capacidade de adsorção máxima corresponde

ram ao uso de H_2O a pH 7 como solução de equilíbrio, sendo este fenômeno mais acentuado nos solos 1, 2 e 4. Para os solos 3 e 5 o menor valor de adsorção ocorreu em acetato de sódio e para o solo 6 em cloreto de sódio. De um modo geral foi observada uma tendência dos solos, na sua afinidade por fósforo semelhante àquela encontrada no experimento anterior. Assim, destacaram-se os solos 2 e 4 por apresentarem os valores mais elevados de adsorção para todas as soluções e os dois níveis de pH usados, seguiram-se depois os solos 1 e 5 com valores intermediários e finalmente os solos 3 e 6 apresentaram as menores adsorções. No entanto, na adsorção máxima estimada a partir da isoterma de Langmuir encontrou-se uma confirmação sobre os solos 2 e 4 com valores mais altos, e para os solos 1, 3, 5 e 6 existiu uma alternância dos valores de b_M nas diversas soluções e pHs empregados. Os b_M obtidos com a solução de cloreto de cálcio e acetato de sódio a pH 5 (próximo ao pH natural do solo) apresentam a mesma ordem observada para os solos, nas Figuras 1 e 2 das isotermas de adsorção empregando H_2O a pH 7, sendo que o $CaCl_2$ permitiu uma melhor diferenciação entre os solos. Estes resultados nos sugerem que o $CaCl_2$ ajuda na caracterização da capacidade máxima de adsorção pelos solos observando-se o cuidado de manter o pH próximo ao pH dos solos.

5 - CONCLUSÕES

O estudo do efeito do tempo, da solução de equilí
brio e do pH na adsorção de fosfato em seis solos da região
da Ibiapaba permitiram as seguintes conclusões:

1) As isotermas de adsorção de fosfato evidenciaram claramente
duas regiões de adsorção as quais foram descritas adequada
mente pela equação de Langmuir, apresentando coeficientes
de regressão linear significativos ao nível de 5% ou 1% de
probabilidade.

2) As adsorções de fosfato diminuíram em intensidade a par
tir do quarto dia de contacto indicando que nos solos estudada
dos o tempo de contacto solo/solução de quatro dias é sufi
ciente para estudos desta natureza.

3) As soluções de equilíbrio influenciaram no teor de fósforo
adsorvido segundo a ordem: $H_2O < NaCl\ 0,01M < NaOAc\ 0,1M <$
 $CaCl_2\ 0,01M$, evidenciando o efeito dos cations divalentes e
monovalentes sobre a adsorção.

4) O pH influenciou de modo diferente na adsorção segundo a
solução de equilíbrio utilizada. Nas soluções de fosfato em
água, em cloreto de sódio e em acetato de sódio, as maiores
adsorções ocorreram a pH 5, atribuindo-se este comportamento
ao efeito dominante das cargas dependentes do pH. Na solução
de cloreto de calcio as maiores adsorções ocorreram a pH 7
atribuindo-se à formação de compostos de fosfato de calcio.

5) Os solos 2 e 4 apresentaram as maiores adsorções de fosfato

to seguidos dos solos 1 e 5 com adsorção intermediárias e finalmente os solos 3 e 6 com as adsorções menores, comportamento atribuído em parte ao teor de argila apresentado pelos solos e à ação conjugada de outras características dos mesmos.

6 - ABSTRACT

Phosphorus maximum adsorption was evaluated as a function of the different variables, such as time equilibration solutions and pH values through Langmuir's isotherm, in six soils of Ibiapaba Ceará State, Brazil.

To obtain data for plotting the Langmuir isotherm 3,0g soil samples were shaken in KH_2PO_4 solutions of varying the concentrations for 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, and 11 days periods. All KH_2PO_4 solutions were adjusted to pH7 initially.

From the evaluation of the equilibration process during 4 days, the phosphorus adsorption isotherm's were constructed standardizing H_2O and solutions of NaCl 0,01M, NaOAc 0,1M and CaCl_2 0,01M in pH values of 5 and 7.

When the adsorption data were plotted according to the conventional Langmuir equation two regions were obtained, that showed coefficients of linear regression highly significant.

From the results were concluded that after 4 days phosphate adsorption decreased, this suggests that 4 days periods was selected for these soils. Also these data showed that NaCl solution had the largest phosphorus adsorption maximum, often in pH7 value, increasing until 200% of the other solutions.

The amounts adsorbed increased in this order: $\text{H}_2\text{O} < \text{NaCl} < \text{NaOAc} < \text{CaCl}_2$.

The results obtained for the adsorption by these soils indicate that only two (2) and four (4) soils had a highest predominance in phosphorus maximum adsorption, followed by one (1) and five (5) that present an intermediate adsorption and finally three (3) and six (6) with little adsorption. Possibly the amount of the interfered.

6 - LITERATURA CITADA

- AVNIMELECH, Y. & HAGIN, J. Phosphorus fixation as a transfer controlled phenomenon. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29 (4): 394-6, 1965.
- BACHE, B. W. Aluminum and iron phosphate studies relative to soils. II. Reactions between phosphate and hydrous oxides. J. Soil Sci., 15 (1): 110-6, 1964.
- BAHIA FILHO, A. F. C. & BRAGA, J. M. Fósforo em latossolos do Estado de Minas Gerais. III. Índices de disponibilidade de fósforo e crescimento vegetal. Experientiae 20 (8): 217-34 1975.
- BALLAUX, J. C. Adsorption and desorption of phosphorus in fife Kentucky Soils. Kentucky, University of Kentucky, 1972. 141p. (Thesis PhD).
- BECKWITH, R. S. Sorbed phosphate at standard supernatant concentration as an estimate of the phosphate needs of soils. Aust. J. Exp. Agr. and An. Hus., 5: 52-8, 1965.
- BECKETT, P. H. T. & WHITE, R. E. Studies on the phosphate potentials of soils. Plant and Soil, 21 (3): 253-83, 1964.
- BRAGA, J. M. & RIBEIRO, A. C. Adsorção de fósforo no solo. I - Influência da relação solo:solução, na determinação da capacidade máxima de adsorção. Rev. Ceres, Viçosa; 22(120): 81-7, 1975.
- BRAGA, J. M. & DEFELIPO, B. V. Releções entre formas de fósforo inorgânico, fósforo disponível e material vegetal em solos sob vegetação de cerrado. II - Trabalhos em estufa. Rev. Ceres, 19 (104): 248- 60, 1972.
- COLEMAN, N.T.; THORUP, J. T.; JACKSON, W. A. Phosphate sorption reactios that involve exchangeable Al. Soil Sci., 90 (1): 1-7, 1960.

- COLEMAN, R. The mechanism of phosphate fixation of montmorillonitic and kaolinitic clays. Soil Sci.Soc.Proc., 72-8, 1944.
- DE FARIA, C. M. B.; BRAGA, J. M.; PINTO, O. C. B. Sorção de P em cinco solos do E. de Minas Gerais: Influência de alguns fatores. Rev. Ceres, Viçosa, 23 (127) : 166-78, 1976.
- FOX, R. L. & KAMPRATH, E. J. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. , 34 (6): 902-7, 1970.
- _____ & _____, Adsorption and leaching of P in acid organic soils and high organic matter sand. Soil Sci.Soc. Amer. Proc. , 35 (1) : 154-6, 1971.
- FOX, R. L. ; PLUCKNETT, D. L. ; WHITNEI, A. S. Phosphate requirements of Hawaiian latosols and residual effects fertilizer phosphorus. Int. Congr. Soil Sci. Trans. 9th (Adelaid Australia) 2:301-10, 1968.
- FRIED, M. & DEAN, L. A. Phosphate retention by iron and aluminum in cation exchange systems. Soil Sci. Soc. Proc. 19 : 143-7, 1955.
- GARDNER, B. R. & JONES, J. P. Effects of temperature on phosphate sorption isotherm and phosphate desorption. Soil Sci. and Plant Analysis, 4(2) : 83-93, 1973.
- GUNARY, D. A. new adsorption isotherm for phosphate in soil. J. Soil Sci., 21 : 72-7, 1970.
- HARTER, R. D. & BAKER, D. E. Applications and misapplications of the Langmuir Equation to soil adsorption phenomenon. Soil Sci. Soc. Am. J. , 41 (6) : 1077-80, 1977.
- HELYAR, K. R. ; MUNNS, D. N. ; BURAU, R. G. Phosphate potentials and phosphate adsorption by gibbsite. Agron. Abs. An. Meeting, Miami Beach, pg. 84, 1972.
- HOLFORD, I. C.R. & PATRICK JR. W. C. Effects of reduction and pH changes on phosphate sorption and mobility in an acid soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 43 (2): 292-7, 1979.
- HSU, Pa. Ho. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28 (4): 474-8, 1964.

- Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. Soil Sci., 99 (6): 398-402, 1965.
- & RENNIE, D. A. Reaction of phosphate in aluminum systems. II. Precipitation of phosphate by exchangeable Al as a cation exchange resin. Jour. Soil Sci., 42:210-21, 1962.
- INCLAN, R. S.; BENEVIDES, E. C.; LEITE, F. R. B. Levantamento de Reconhecimento semidetalhado dos solos da região da Ibiapaba. Convênio SUDENE/SUDEDEC pg 350, 1979.
- KANWAR, J. S. Phosphate retention in some Australian soils. Soil Sci., 82 (1): 43-50, 1956.
- KELLY, I. B., & MIDGLEY, A. R. Phosphate fixation and exchange of phosphate and hydroxyl ions. Soil Sci. 55:167-75, 1943.
- KHALID, R. A. ; PATRICK JR., W. H. ; DELUNE, R. D. Phosphorus sorption characteristics of flooded soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 41 (2): 305-10, 1977.
- KITTRICK, J. A. & JACKSON, M. L. Rate of phosphate reaction with soil minerals and electron microscope observations on the reactive mechanism. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19 (3): 292-5, 1955.
- KUNISHI, H. M. & TAYLOR, A. W. The effect of phosphate applications on the diffusion coefficients and available phosphate in acid soil. J. Soil Sci., 26 (3):267-77, 1975.
- KUO, S., & LOTSE, E. G. Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca - kaolinite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36 (5) : 725-9, 1972.
- LEAL, J. R., & VELLOSO, A. C. X. Adsorção de fosfato em latossolos sob vegetação de Cerrado. Pesq. Agropec. bras. Ser. Agron., 8: 81-8, 1973.
- & ————— Dessorção de fosfato adsorvido em latossolos sob vegetação de Cerrado. II. Reversibilidade da isoterma de adsorção de fosfato em relação ao pH da solução em equilíbrio. Pesq. Agropec. bras. , Ser. Agron. 8 89-92, 1973.

- LOW, P. F. & BLACK, C. A. Reactions of phosphate with kaolinite Soil Sci., 70 (4) : 273-90, 1950.
- METZGER, W.H. Significance of adsorption, or surface fixation, of phosphorus by some soils of the Prairie Group. J. Am. Soc. Agron., 32 : 513-26, 1940
- MULJADI, D. ; POSNER, A. M. ; QUIRK, J. P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. J. Soil Sci., 17 (2) : 212-38, 1966.
- _____ ; _____ ; _____ The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. II. The Location of the adsorption sites. J. Soil Sci., 17 (2) : 230-37, 1966
- _____ ; _____ ; _____ The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. III. The effect of temperature on adsorption. J. Soil Sci., 17 (2) : 238-47, 1966.
- NOVAIS, R. F. & KAMPRATH, E. J. Parâmetros das isotermas de adsorção de fósforo como critério de recomendação de adubação fosfatada. R. bras. Ci. Solo, 3 (1) : 41-6, 1979.
- OLSEN, S. R. & WATANABE, F. S. Diffusion of phosphorus as related to soil texture and plant uptake. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27 (6) : 648-52, 1963.
- _____ & _____ A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21 (2): 144-9, 1957.
- OVERMAN, A. R. & LASEMAN, W. G. Steady state and transient phosphorus transport in soil. Agron. Abs. Ann. Meeting Illinois pg. 124, 1974.
- OZANNE, P. G., & SHAW, T. C. Phosphate sorption by soils as a measure of the phosphate requirement for pasture growth. Aust. J. Agric. Res., 18 : 601-12, 1967.
- _____ & _____ Advantages of the recently developed phosphate sorption test over the older extractant methods

- for soil phosphate. Int. Cong. Soil Sci. Trans. 9th (ade-
laide - Austrália) 2 : 273-80, 1968.
- PARFITT, R. L. Phosphate adsorption on an oxisol. Soil Sci.
Soc. Amer. J. , 41 (6) : 1064-7. 1977.
- RAJAN, S. S. S. Phosphorus adsorption characteristics Hawaiian
soils and their relationships to equilibrium phosphorus
concentrations required for maximum growth of millet.
Plant and Soil , 39 : 519-32, 1973.
- . Phosphate adsorption and the displacement of
structural silicon on an allofane clay. J. Soil Sci., 26
(3) : 250-6, 1975.
- & WATKINSON, J. H. Adsorption of selenite and
phosphate on an allofane clay. Soil Sci. Soc. Amer. J.,
40 (1): 51-4, 1976.
- & PERROT, K. W. Phosphate adsorption by synthetic
amorphous aluminosilicates. J. Soil Sci. 26 (3): 27-66,
1975.
- ; ———; SAUNDERS, W. M. H. Identification of
phosphate - reactive sites of hydrous alumina from proton
consumption during phosphate adsorption at constant pH
values. J. Soil Sci., 25 (4) : 438-47, 1974.
- & FOX, R. L. Phosphate adsorption by soils. II.
Reactions in tropical acid soils. Soil Sci. Soc. Amer.
Proc., 39 (5) : 846-51, 1975.
- RYAN, J. ; CRISÓSTOMO, L.A. ; STROEHLEIN, J. L. Sulfuric
acid in calcareous soils. II. Effect on Langmuir adsorption
isotherms. Fortaleza, 1975. (mimeografado).
- SAMPLE, E. S. & COPELAND, J. P. Factors affecting soil P
parameters derived from Langmuir adsorption isotherms.
Agron. Abs. Ann. Meeting Miami Beach. pg 88 1972.
- SAWHNEY, B. L. Charge characteristics of soil as affected by
phosphate sorption. Agron. Abs. Ann. Meeting. Miami Beach.
pg. 89 1972.
- SINGH, A.; CHHABRA, R.; ABROL, I. P. Effect of fulvic and
phosphate applied to a sodic soil on their availability

- and on yield and chemical composition of heat. Soil Sci., 128 (2): 90-7, 1979.
- SREE RAMULU, U. S. ; PRATT, P. F.; PAGE, A. L. Phosphorus fixation by soils in relation to extractable iron oxides and mineralogical composition. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31 (2) : 193-6, 1967.
- SOUT, P. R. Alterations in the crystal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 4 : 177-82, 1939.
- SYERS, J. K.; EVANS, T. D.; WILLIAMS, J. H. D.; MURDOCK, J.T. Phosphate sorption parametres of representative soil from Rio Grande do Sul, Brasil. Soil Sci., 112 (4): 267-75, 1971.
- ; BROWMAN, M. G.; SMILLIE, G. W.; COREY, R. B. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37 (3): 358-63, 1973.
- TAYLOR, R. W. & ELLIS, B.G. A Mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surfaces. Soil Sci. Soc. Amer. J., 42 (3) : 432-6, 1978.
- UDO, E. J. & UZU, F. O. Characteristics of phosphorus adsorption by some Nigerian soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36 (6) : 879-83, 1972.
- VANDERDEELEN, J.; PINO, N. I. ; BEART, L. Kinetics of phosphorus adsorption in a soil derived from volcanic ash. Turrialba. 23 (3): 291-6, 1973.
- VASCONCELOS, C. A.; BRAGA, J. M.; DE NOVAIS, R. F.; PINTO, O. C. B. Fósforo em dois latossolos do Estado do Mato Grosso. I Sorção de fosfato. Experientiae. Viçosa, 18 (12): 267-85, 1974.
- ; —————; —————; —————. Fósforo em dois latossolos do Estado de Mato Grosso. III. Relações entre planta, solo e fósforo. Ceres, 22 (119): 22-49, 1975.
- VOLKWEISS, S. J.; ROBARGE, W. P.; COREY, B. Effect of associated cations on phosphate sorption by minerals and

- soils. Agron. Abs. Ann. Meeting. Las Vegas pg. 87. 1973.
- WEIR, C. C. Phosphate studies on the Jamaican bauxite soils. Trop. Agric. Trinidad., 49 (1) : 89-96, 1972.
- WILD, A. The retention of phosphate by soil; a review. J. Soil Sci. 1 (2): 221-38, 1950.
- WOODRUFF, J. R. & KAMPRATH, E. J. Phosphorus adsorption maximum as measured by Langmuir isotherm and its relationship to phosphorus availability. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Wisconsin, 29 (2): 148-50, 1965.

A P Ê N D I C E

Figuras 1A a 12A

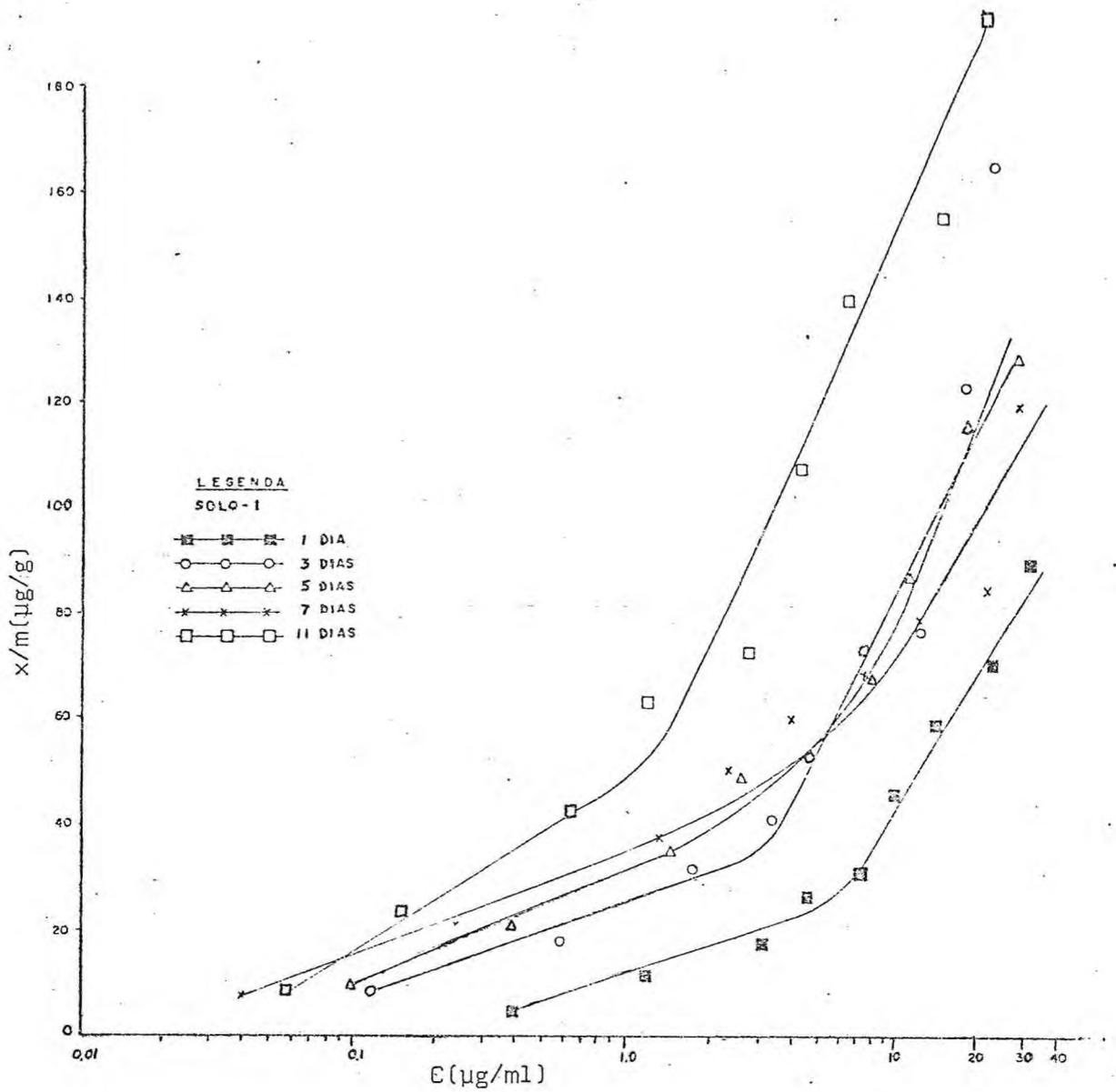


Figura 1A - Isothermas de adsorção de fosfato, obtidas em diversos períodos de equilíbrio, para o solo 1.

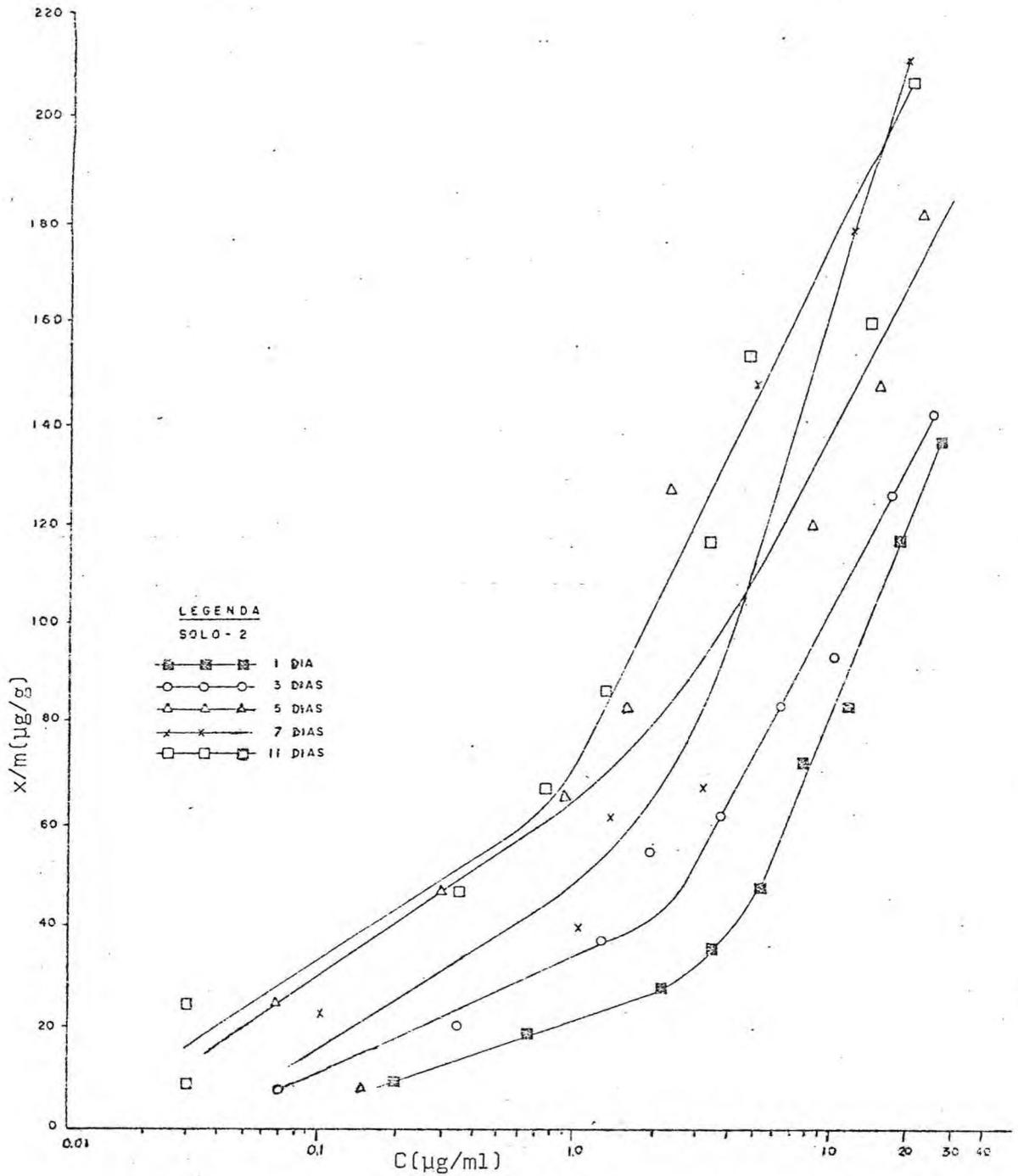


Figura 2A - Isothermas de adsorção de fosfato, obtidas em diversos períodos de equilíbrio, para o solo 2.

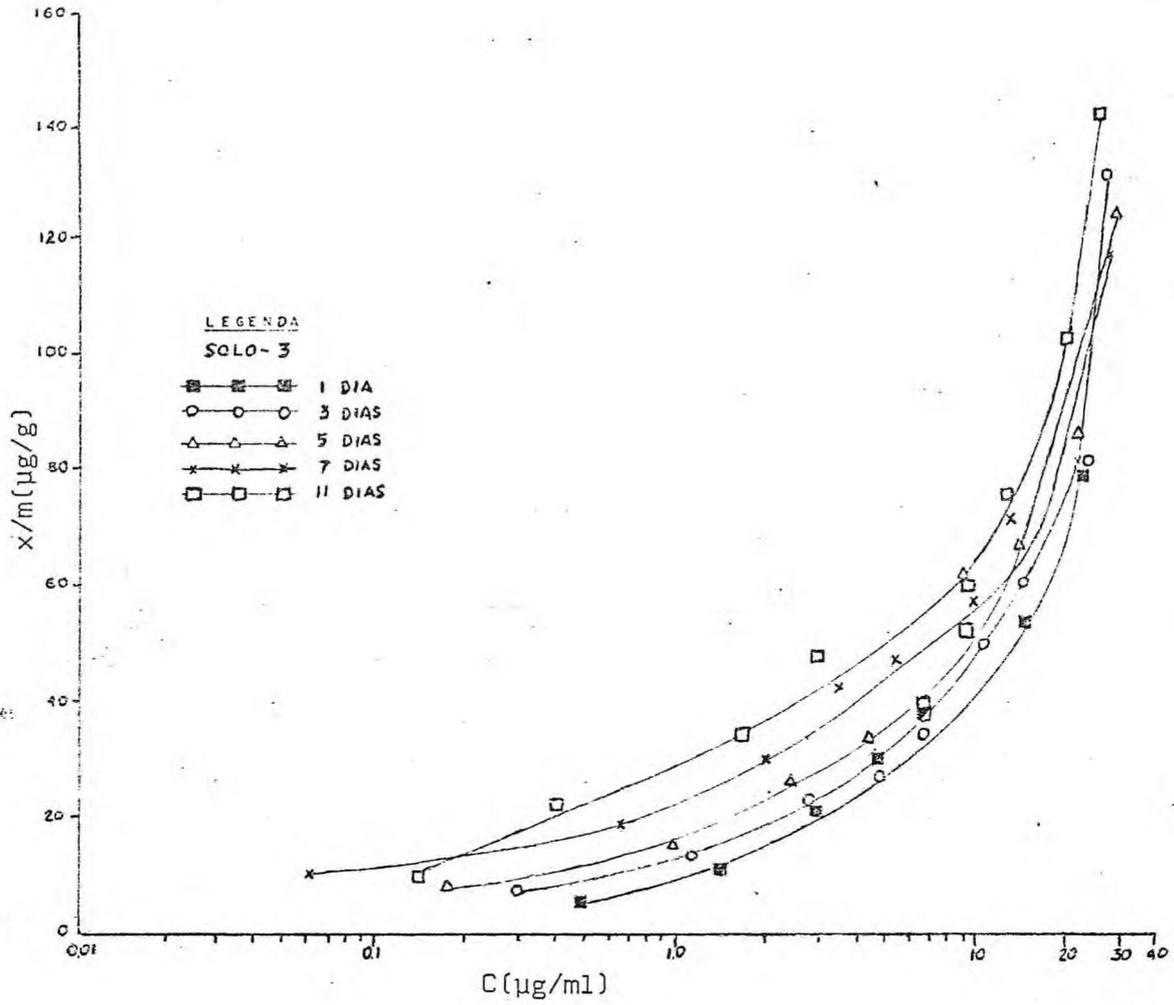


Figura 3A - Isothermas de adsorção de fosfato, obtidas em diversos períodos de equilíbrio, para o solo 3.

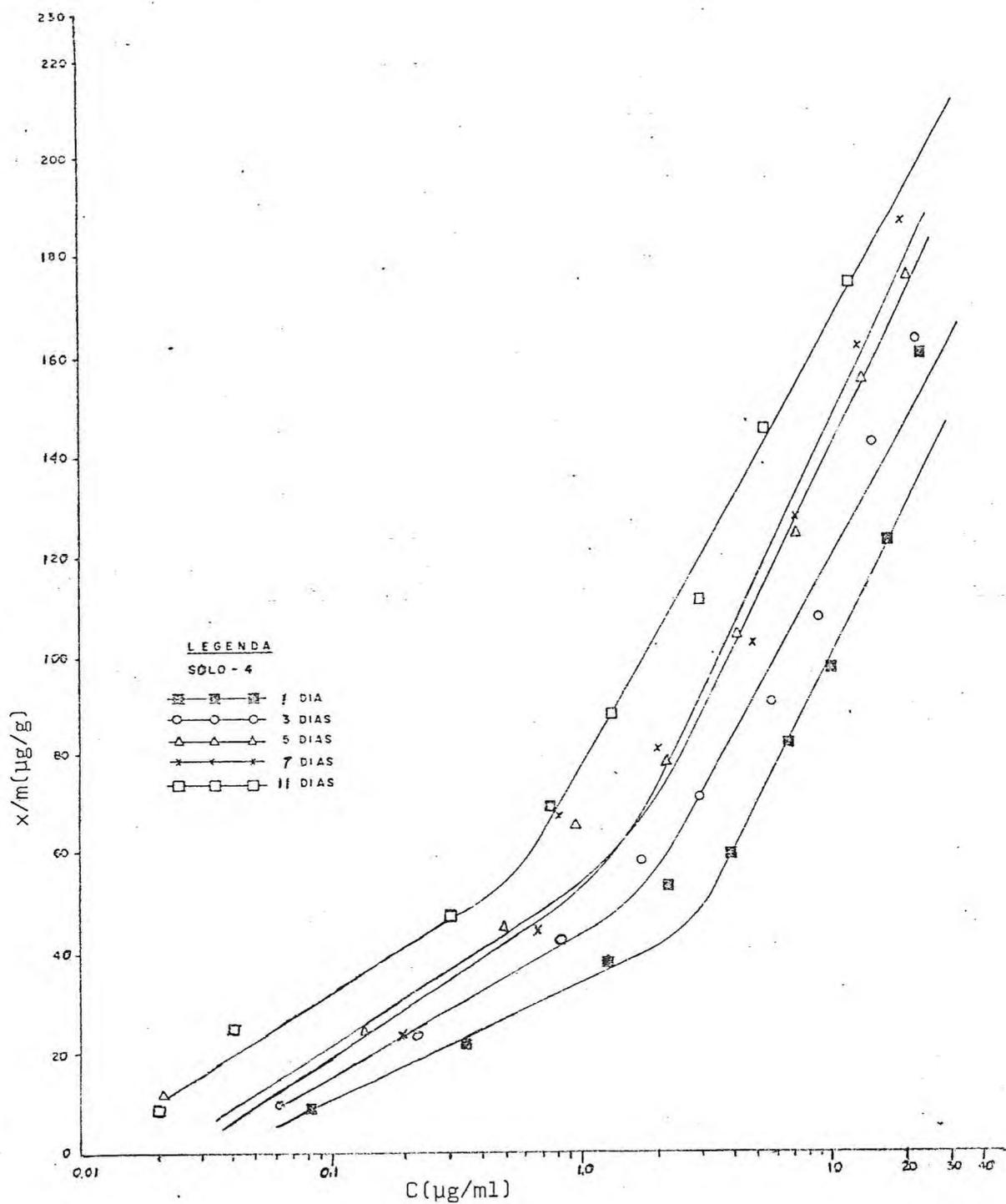


Figura 4A - Isothermas de adsorção de fosfato, obtidas em diversos períodos de equilíbrio, para o solo 4.

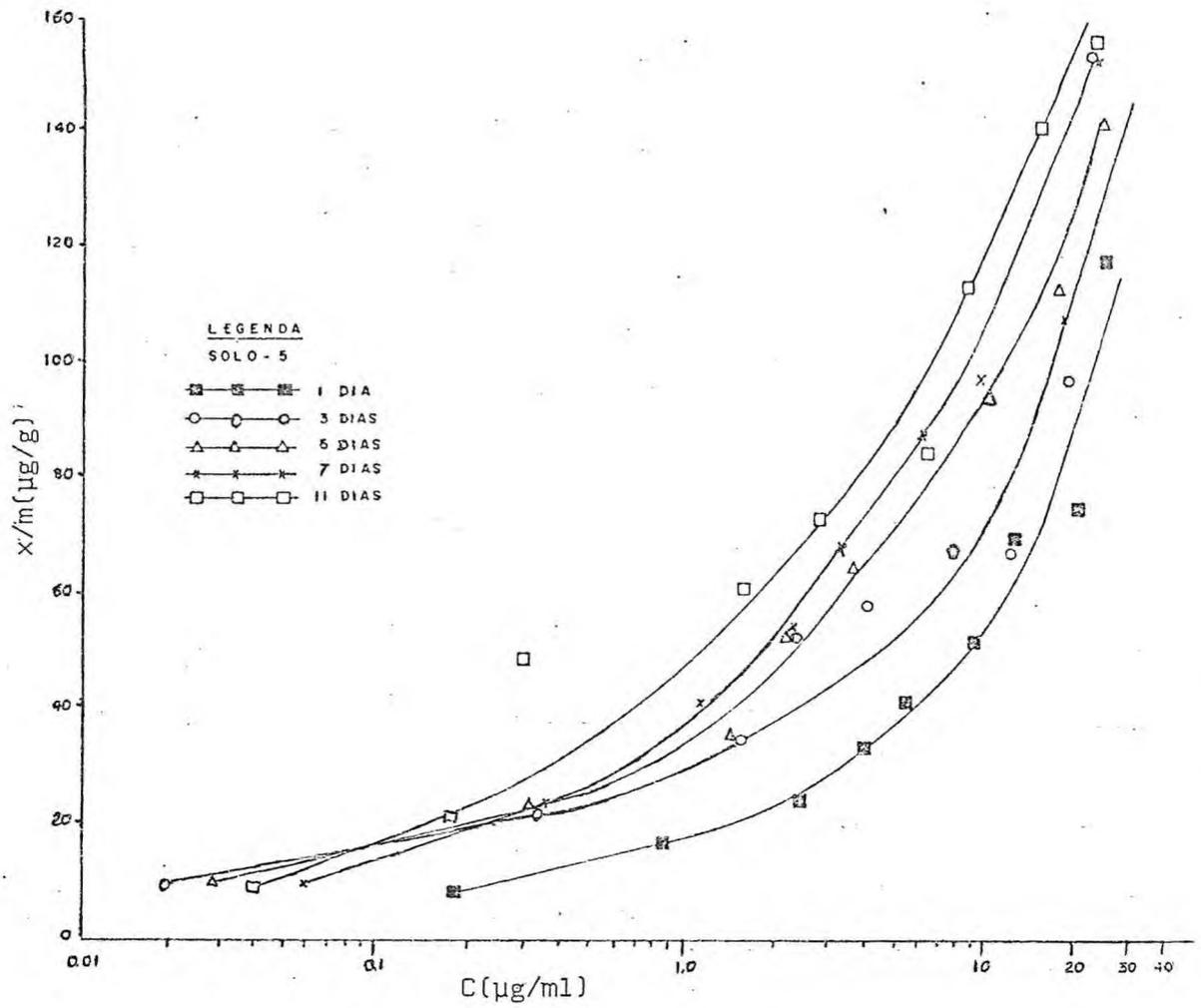


Figura 5A- Isothermas de adsorção de fosfato, obtidos em diversos períodos de equilíbrio, para o solo 5.

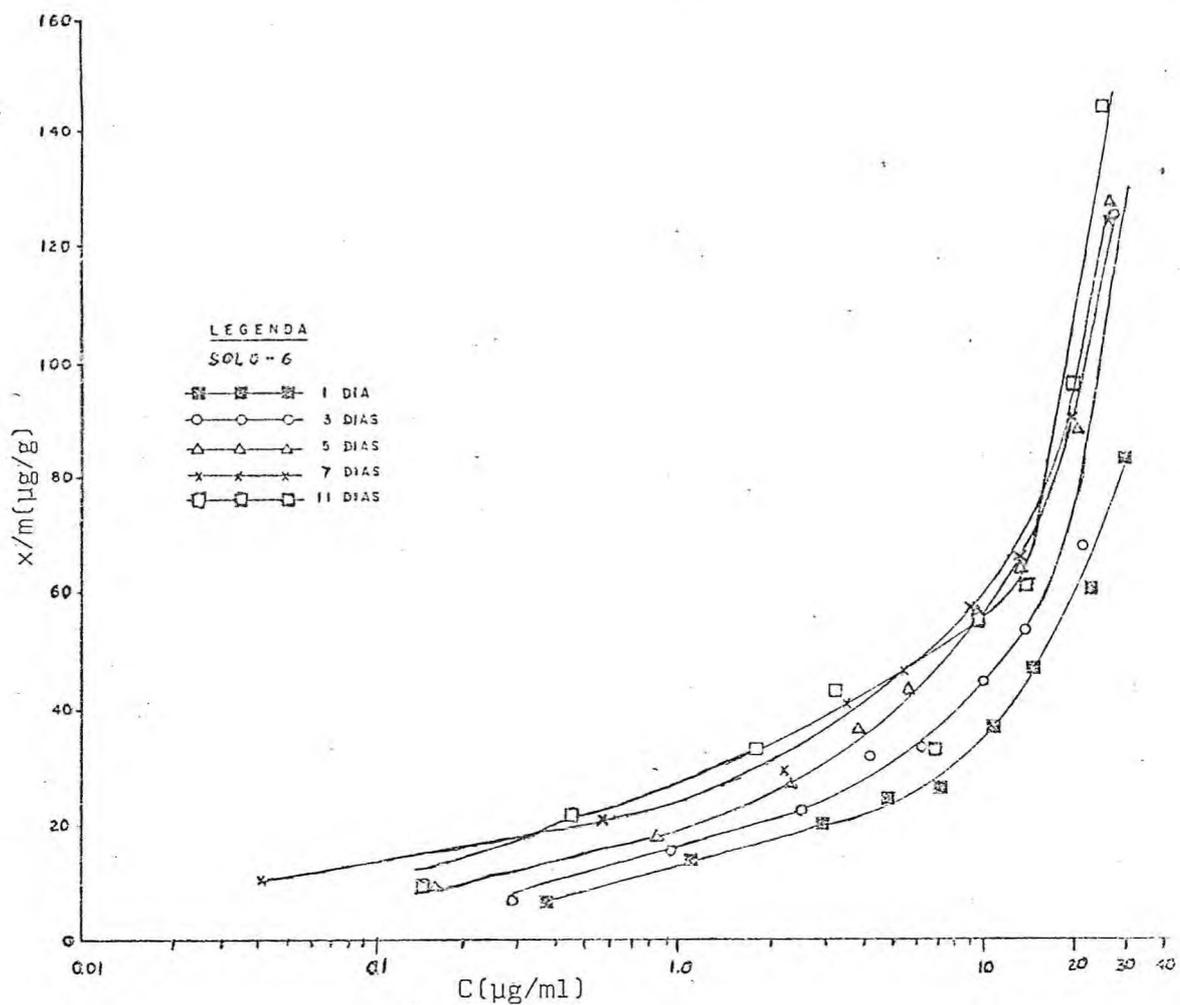


Figura 6A- Isothermas de adsorção de fosfato, obtidas em diversos períodos de equilíbrio, para o solo 6.

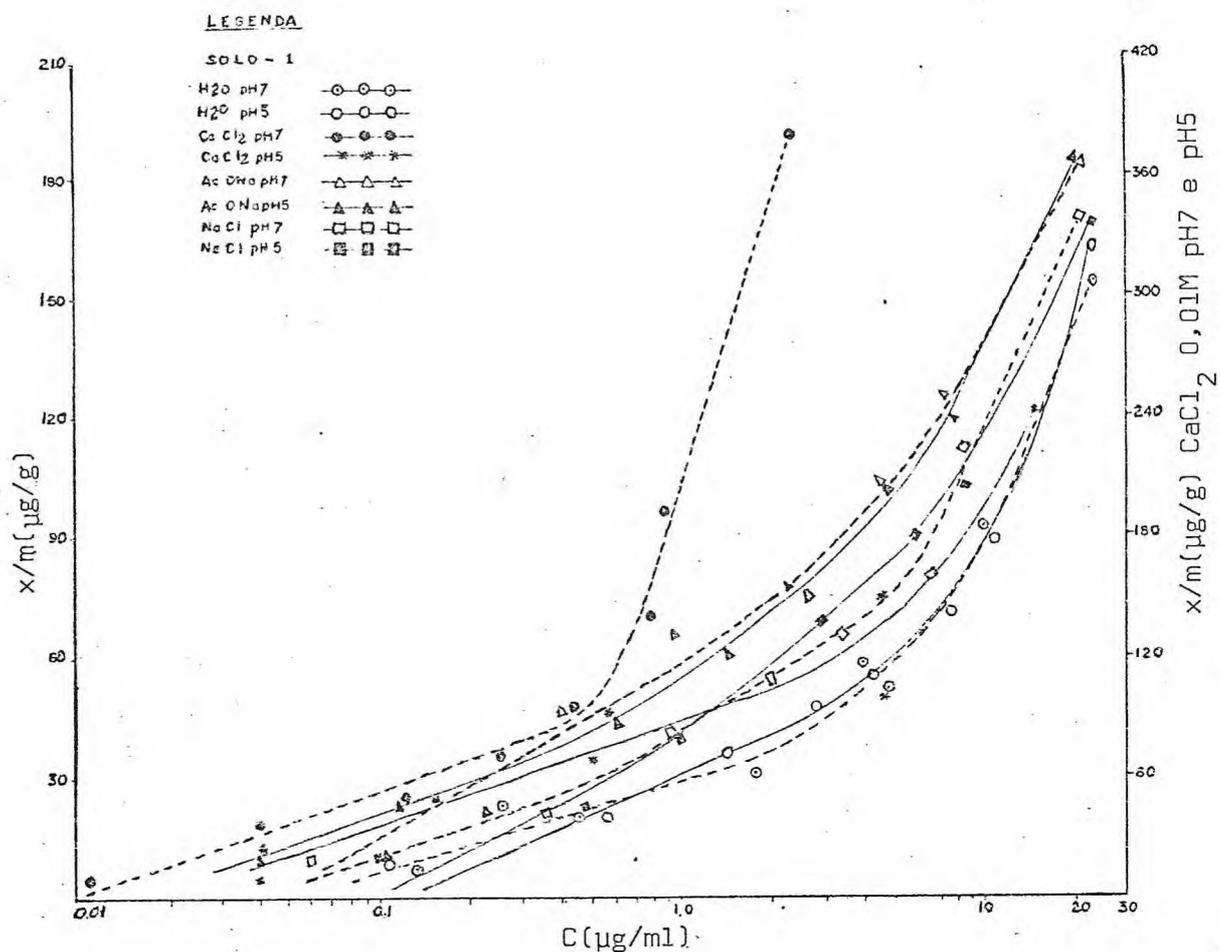


Figura 7A - Isothermas de adsorção de fosfato para o solo 1, obtidas no período de quatro dias, em diversas soluções de equilíbrio.

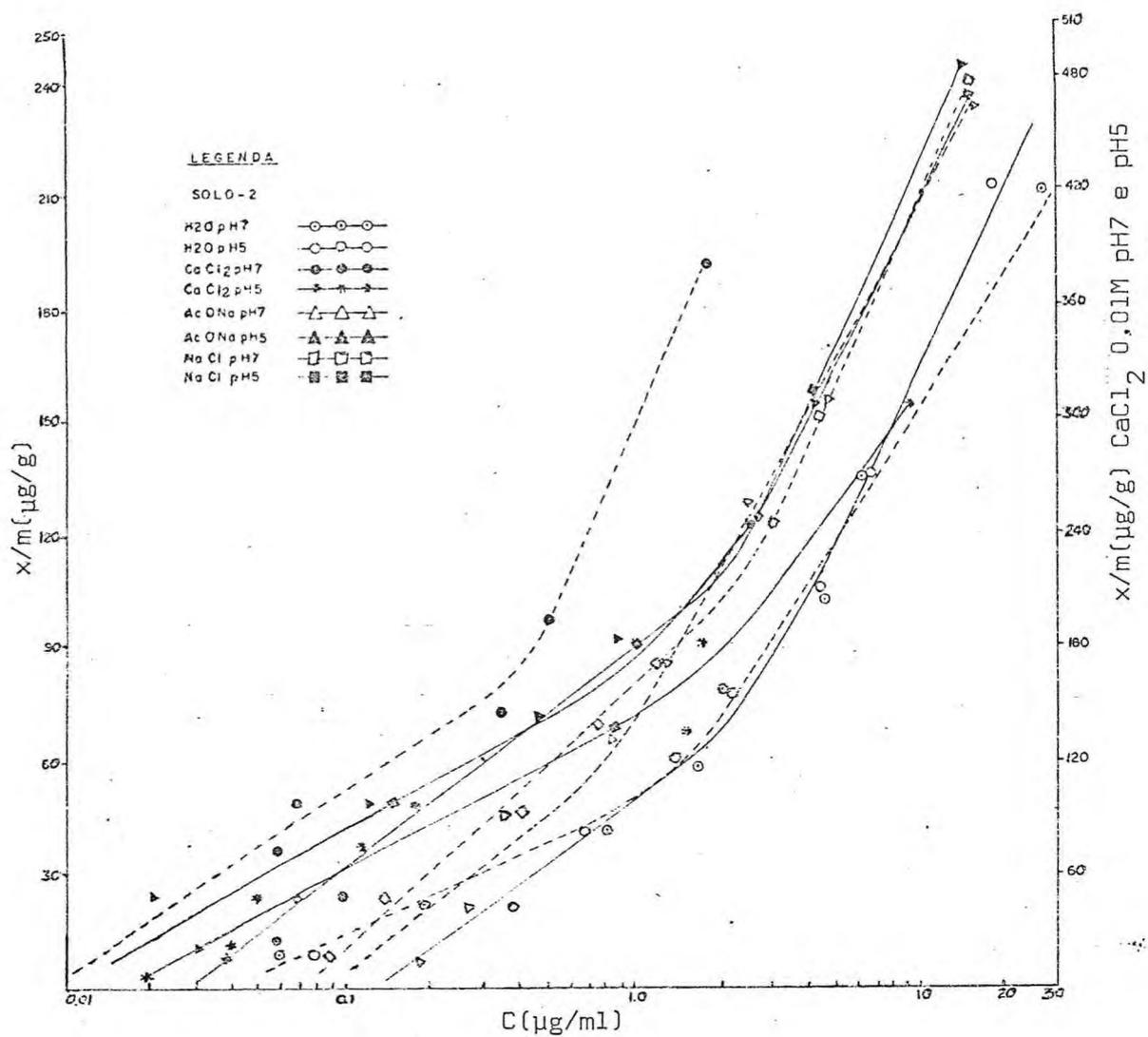


Figura 8A - Isothermas de adsorção de fosfato para o solo 2, obtidas no período de quatro dias, em diversas soluções de equilíbrio.

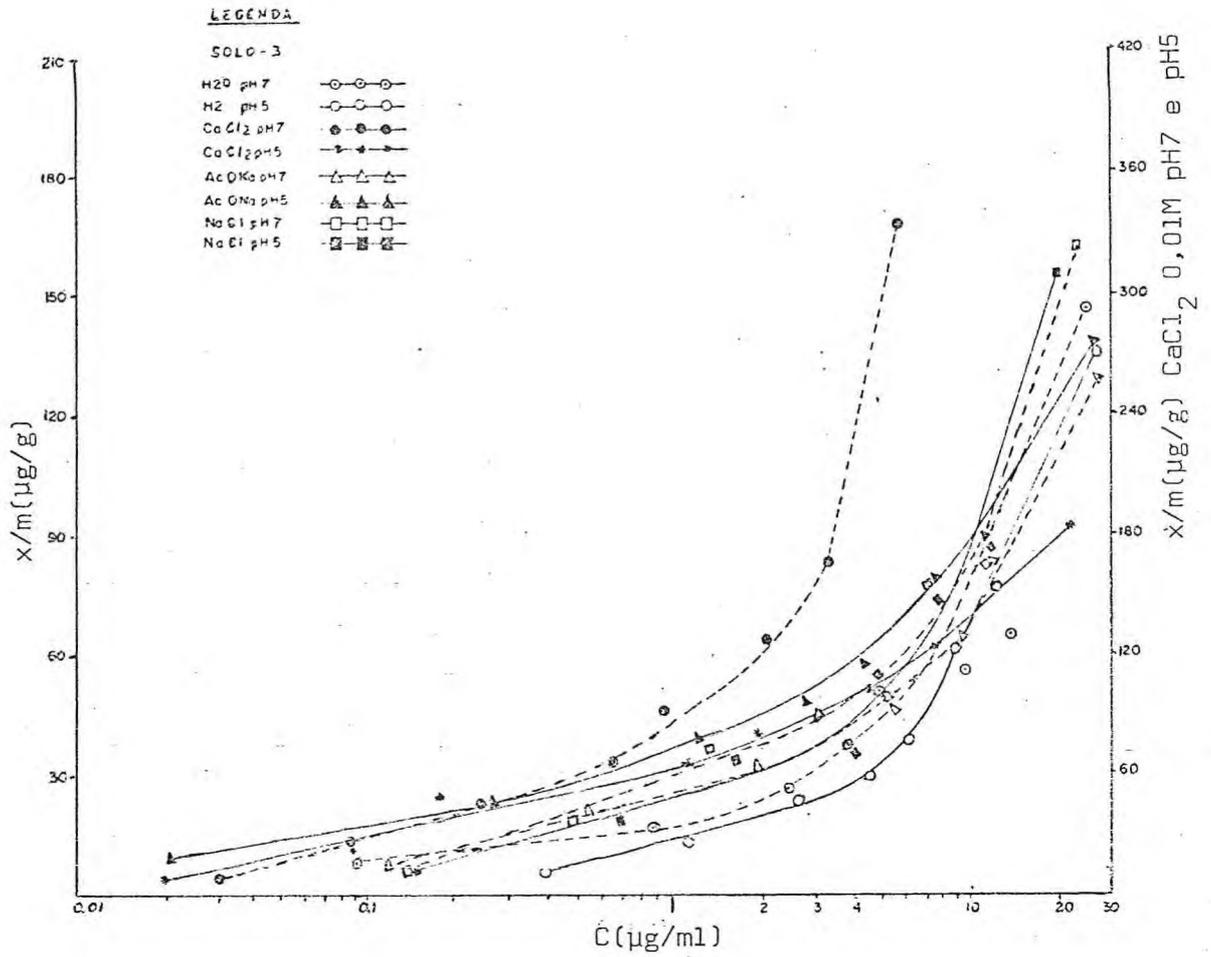


Figura 9A - Isothermas de adsorção de fosfato para o solo 3, obtidas no período de quatro dias, em diversas soluções de equilíbrio.

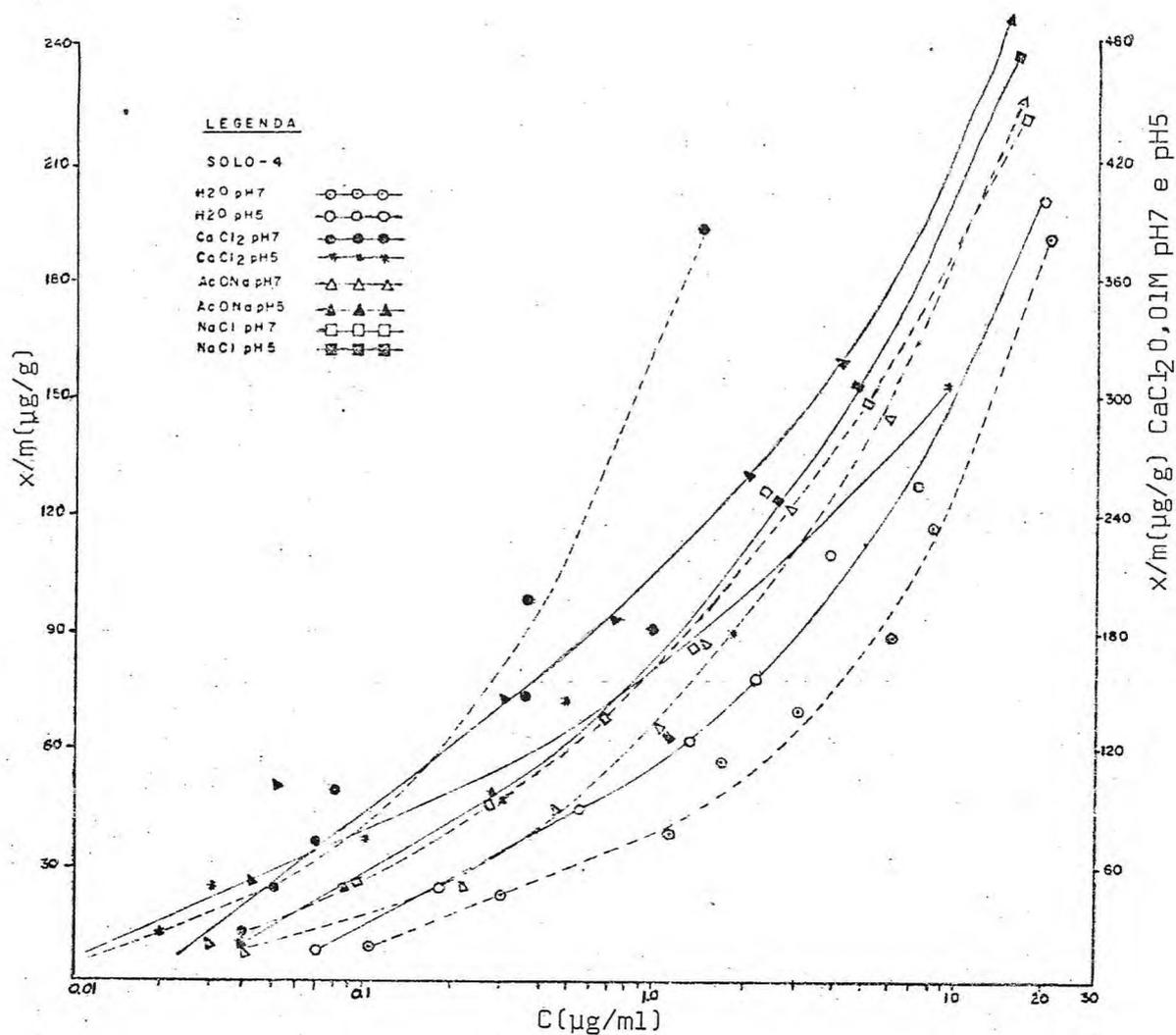


Figura 10A - Isothermas de adsorção de fosfato para o solo 4, obtidas no período de quatro dias, em diversas soluções de equilíbrio.

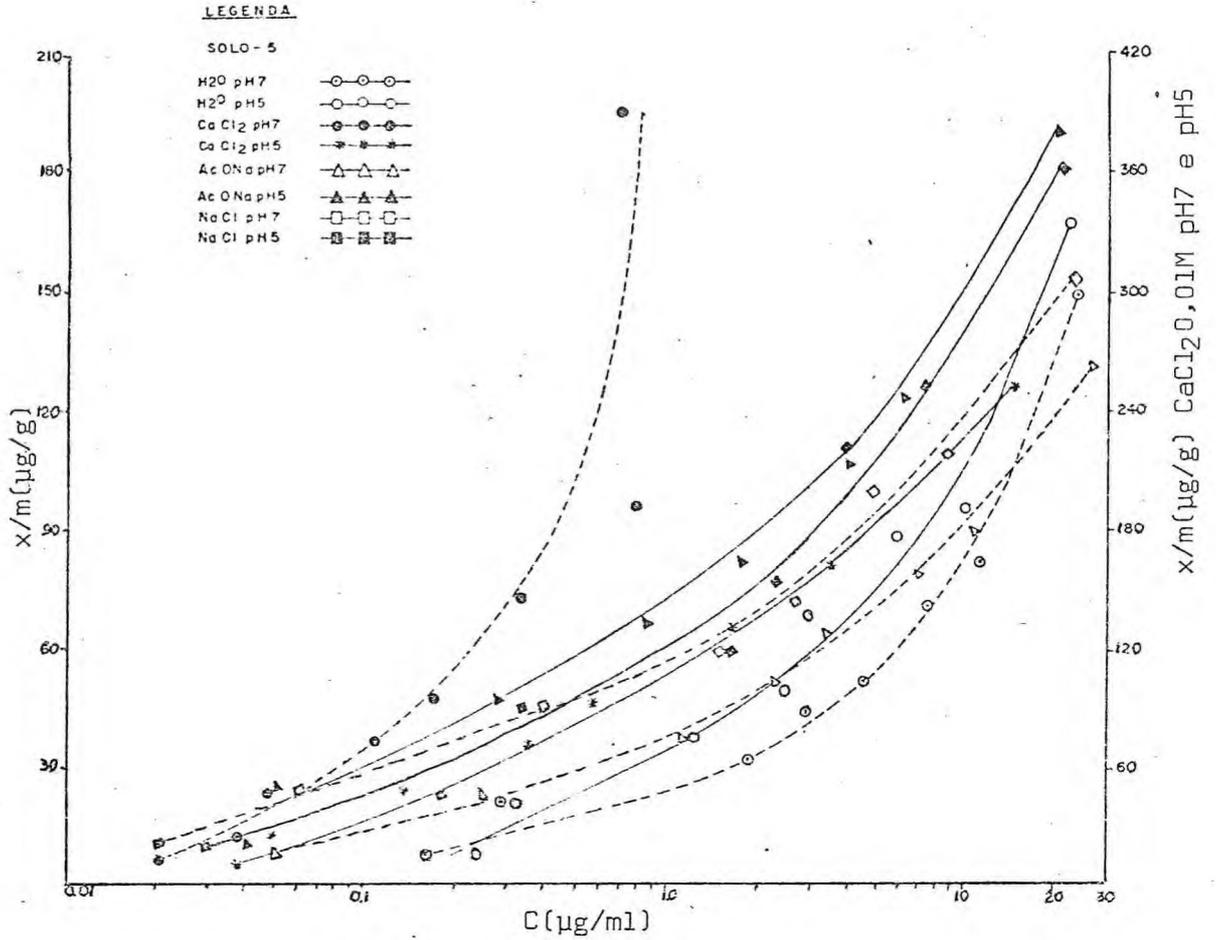


Figura 11A - Isothermas de adsorção de fosfato para o solo 5, obtidas no período de quatro dias, em diversas soluções de equilíbrio.

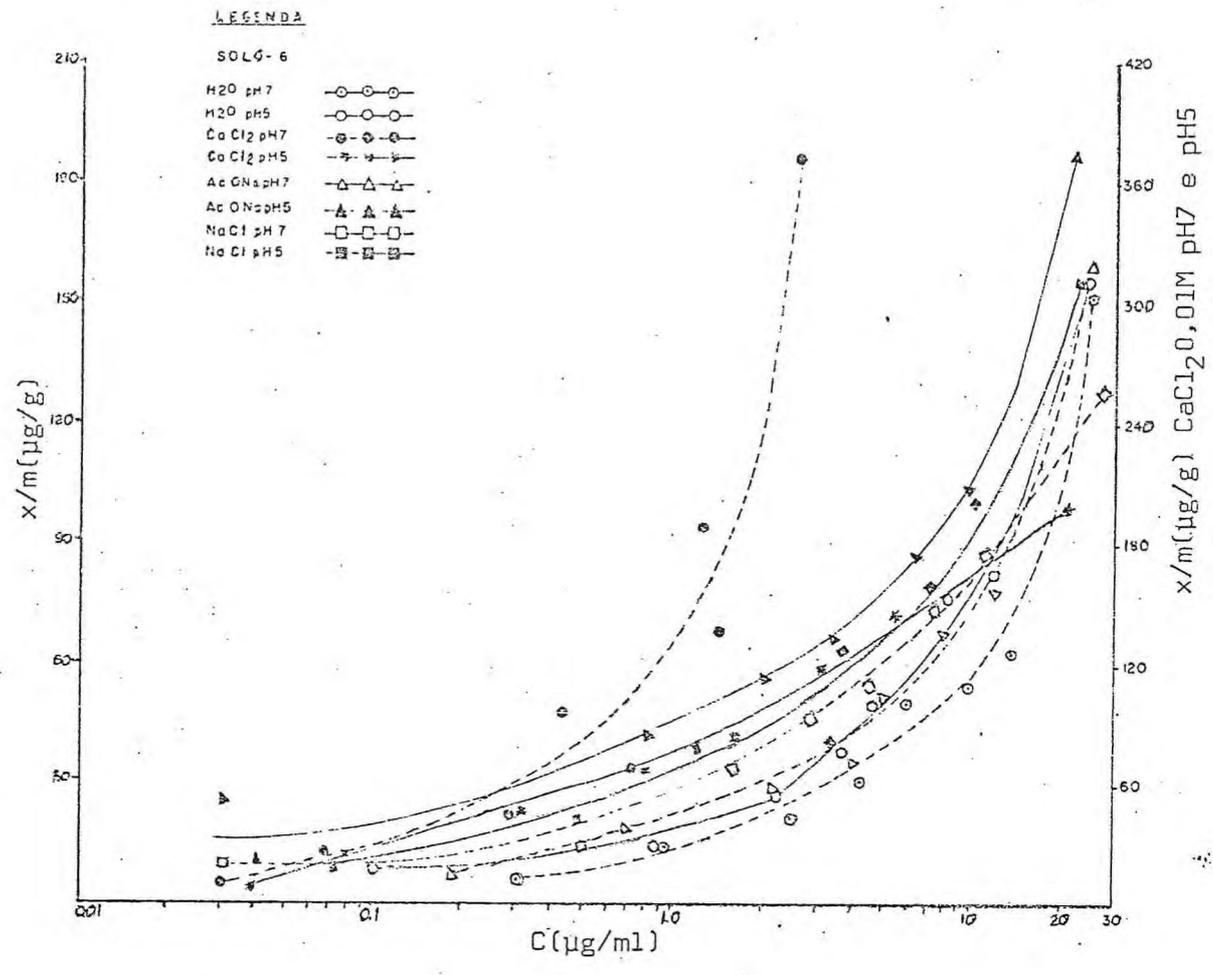


Figura 12A - Isothermas de adsorção de fosfato para o solo 6, obtidas no período de quatro dias, em diversas soluções de equilíbrio.